E 1446
REFERALVA
34P
SAT
N

REVISTA DE CHIMIE

2129

SUMAR

* * * La început de an 1
I. V. Robu: Contribuţii la studiul absorbţiei diferenţiale 3
I. Atanasiu, A. Călușaru și M. Popescu: Contribuţii la studiul obţinerii electrolitice a aliajelor de nichel-fosfor 8
I. Peteu: Un nou procedeu pentru obţinerea bioxidului de carbon pentru industria sodei . . 13
C. D. C. Costescu: Contribuţii la sistematizarea produşilor macromoliculari 18
M. Klang și R. Stoica: Sulfatarea amestecului de alcooli graşi sintetici 23
L. Blum: Electrocromatografia pe hîrtie 28
H. Gunesch și R. Stadtmüller: Separarea și dozarea acetilenelor superioare rezultate prin cracarea gazului metan în arc electric, prin metoda de cromatografie de repartiţie gaz-lichid 35
E. Svincă—Selegean, L. Cariadi și N. Racoveanu: Dozarea polarografică a bioxidului de sulf din aer 39
S. Hoffman, V. Paul și B. Iacob: Analiza cromatografică pe hîrtie a unei substanţe intermediare pentru industria coloranţilor . . 44
Th. Sorin: Probleme și aspecte în legătură cu Congresul Internaţional de Chimie Industrială, Atena 46
DOCUMENTARE 48
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 53
DIN ACTIVITATEA A.S.I.T. 56
RECENZII 57
INDICI TEHNICO—ECONOMICI 59

Institut de Documentare Tehnică BUCUREȘTI
DEMĚH - CSIRE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - OMEHA
Tehnică Măsuri Kanyvtár TULAJDONA

1

R
3+2+3

REVISTA DE CHIMIE
ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI SI CHIMIEI
SI AL ASOCIATIEI STIINTIFICE A INGINERILOR SI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Nr. 1
ANUL IX
IANUARIE
1958

СОДЕРЖАНИЕ

* * * К началу Нового Года 1
И. В. Робу, К вопросу изучения дифференциальной абсорбции 3
И. Атанасиу, А. Калушару и М. Попеску, К вопросу изучения электролитического получения никелевофосфорных сплавов 8
И. Петеу, Новый способ производства углекислоты для содовой промышленности 13
К. Д. К. Костеску, К вопросу систематизации высокомолекулярных продуктов 18
М. Кланг и Р. Стойка, Сульфатирование смеси синтетических жирных спиртов 23
Л. Блюм, Электрохроматография ва бумаге 28
Х. Гунеш и Р. Штадтмюллер, Отделение и определение высших ацетиленов, получаемых при крекинге метана в электрической дуге методом хроматографического распределения газ — жидкость 35
Е. Свынка — Селеджан, Л. Кариади и Н. Раковяну, Полярографическое определение двуокиси серы 39
С. Хоффман, В. Пауль и Б. Якоб, Хроматографический анализ на бумаге ряда промежуточных веществ для лакокрасочной промышленности 44

SOMMAIRE

* * * Au début du nouvel an 1
I. V. Robu, Contributions à l'étude de l'absorbtion differentielle 3
I. Atanasiu, A. Căluşaru et M. Popescu, Contributions à l'étude de la fabrication electrolytique des alliages nickel-phosphore 8
I. Peteu, Un nouveau procédé de fabrication du bioxide de carbon pour l'industrie de la soude 13
C. D. C. Costescu, Contributions à la systématisation des produits macromoléculaires (I-ère note) 18
M. Klang et R. Stoica, La sulfatation d'un mélange d'alcools gras synthétiques 23
L. Blum, Electrochromatographie sur papier 28
H. Gunesch et R. Stadtmüller, Applications de la chromatographie de répartition gas-liquide à la séparation et à la determination des acétylènes superieures, obtenues par craquage du méthane dans l'arc électrique 35
E. Svincă — Selegean, L. Cariadi et N. Racoveanu, Le dosage polarographique de l'anhydride sulfurique 39
S. Hoffman, V. Paul et B. Iacob, Dosage par chromatographie sur papier des produits intermédiaires de l'industrie des matières colorantes 44

INHALTSVERZEICHNIS

* * * Zum Beginn des neuen Yahres 1
I. V. Robu, Beiträge zum Studium der Differentialabsorbtion 3
I. Atanasiu, A. Căluşaru und M. Popescu, Beiträge zum Studium der elektrolytischen Herstellung von Nickel-Phosphor Legierungen 8
I. Peteu, Ein neues Verfahren zur Herstellung von Kohlendioxyd für die Soda-Industrie 13
C. D. C. Costescu, Beiträge zur Systematisierung der makromolekulären Produkte (I^te Notiz) 18
M. Klang und R. Stoica, Sulfatisierung eines Gemisches von synthetischen Fettalkoholen 23
L. Blum, Papierelectrochromatographie 28
H. Gunesch und R. Stadtmüller, Die Anwendung von gas-flüssiger Verteilungschromatographie zur Trennung und Bestimmung von höheren, durch Spalten des Methans im elektrischen Lichtbogen, erhaltenen Acetylänen 35
E. Svincă-Selegean, L. Cariadi und N. Racoveanu, Polarographische Bestimmung von Schwefeldioxyd 39
S. Hoffman, V. Paul und B. Iacob, Papierchromatographische Bestimmung von Zwischenprodukten für die Farbstoffindustrie 44

SUMMARY

* * * At the beginning of the new year 1
I. V. Robu, Contributions to the study of differential absorbtion 3
I. Atanasiu, A. Căluşaru and M. Popescu, Contributions to the electrolytical obtention of nickel-phosphorus alloys 8
I. Peteu, A new process for the obtention of carbon dioxide for the soda industry 13
C. D. C. Costescu, Contributions to the systematisation of the macromolecular products (I^th report) 18
M. Klang and R. Stoica, Sulphatisation of a mixture of synthetic fatty alcohols 23
L. Blum, Paper electrochromatography 28
H. Gunesch and R. Stadtmüller, The separation and estimation of the higher acetylenes, resulted from the methan gas electric arc-cracking, by the gas-liquid partition cromatography 35
E. Svincă-Selegean, L. Cariadi and N. Racoveanu, Polarographic determination of sulfur dioxyde 39
S. Hoffman, V. Paul and B. Iacob, Paper chromatographic determination of intermediate products for the dyestuff industry 44

e

И. В. Робу. **К вопросу изучения дифференциальной абсорбции.**

В статье рассматривается механизм массоотдачи между подвижной и стационарной фазами. При этом особо освещается процесс „дифференциальной абсорбции". Выводятся основные соотношения между параметрами процесса „дифференциальной последовательной абсорбции", с экспериментальной проверкой.

541.124/128
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

И. Атанасиу, А. Калушару и М. Попеску: **К вопросу изучения электролитического получения никелевофосфорных сплавов.**

Изготовлены никелевофосфорные сплавы с различным содержанием фосфора, при следующих условиях работы: Температура 90°С, плотность тока 10—60 а/дм². Процент фосфора в сплаве снижается пропорционально увеличению плотности тока, снижению содержания H_3PO_3 и росту концентрации H^+ - ионов.

При осаждении никелевофосфорных сплавов выход тока весьма незначителен (в среднем 12%).

669.245 : 669.779 : 621.357.1
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

И. Петеу: **Новый способ производства углекислоты для содовой промышленности.**

Автор указывает, что если при разложении известняка применить газ метан и обогащенный кислородом воздух, можно получить любую концентрацию CO_2 в топочном газе, а именно при не менее 30% O_2.

При применении обогащенного кислородом воздуха достигается ряд других преимуществ, как-то: пониженные расходы по капиталовложениям и эксплуатации, повышение теплосодержания и скорости топочного газа и др.

661.97 : 661.321
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

Д. Костеску: **К вопросу систематизации высокомолекулярных продуктов. (Заметка I)**

Предлагается систематизация на основе зависимости между структурой и свойствами. Дается определение структурных элементов, характеризующих полимер, а именно: молекулярный вес, форма макромолекулы, энергия первичной и вторичной связи и микроструктура. Систематизация предлагается на основе трех различных факторов, подробный разбор которых будет проведен в следующих заметках.

679.5 : 541.9
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

М. Кланг и Р. Стойка: **Сульфатизация смеси синтетических жирных спиртов.**

Описывается процесс сульфатизации смеси первичных и вторичных синтетических жирных спиртов, полученных при окислении парафина. Помимо сульфатизации проводимой обычными сульфатирующими агентами, описывается сульфатизация газовым SO_3, при которой получаются высококачественные продукты.

547.26.66 : 094.56
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

Д. Блюм: **Электрохроматография на бумаге.**

В статье изложено изучение электрохроматографии на бумаге ионов MO_4^{2-}, WO_4^{2-}, Cr^{3+} и CrO_4^{2-}.

Сконструирована горизонтальная электрохроматографическая ячейка с двумя шкалами для непосредственного наблюдения за перемещением окрашенных ионов.

546.76/78 : 545.844 :537.361
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

С. Гоффман, В. Пауль и Б. Якоб: **Хроматографический анализ на бумаге ряда промежуточных веществ для лакокрасочной промышленности.**

Описывается хроматографическое разделение: 1) 1-нафтиламин — 3, 6, 8 — трисульфоновой кислоты (кислота Коха) из 1—амино—8—нафтол—3, 6—дисульфоновой кислоты (кислота Н) и хромотропной кислоты, применяя для элюирования 10%-ный раствор NaCl и 2) отделение кислоты Лоранд от нафтионовой кислоты, применяя для элюирования 10%-ный раствор NaCl, при наличии смеси: н-бутиловый спирт-уксусная кислота-вода.

668.743.36 : 545.844
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

Х. Гунеш и Р. Штадтмюллер: **Разделение и определение высших ацетиленов, получаемых при крекинге метана в электрической дуге методом хроматографического распределения газ-жидкость.**

Описывается метод количественного и качественного анализа высших ацетиленов. В основу метода положен хроматографический принцип распределения газа в жидкости. Для работы необходима несложная аппаратура, причем метод может быт применен для любых смесей газов и летучих.

547.314.5 : 545.844
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

Ф. Свынка-Селеджан, Л. Кариади и Н. Раковяну. **Полярографическое определение двуокиси серы.**

Авторы выполнили экспериментальное исследование в целях разработки полярографического метода определения двуокиси серы в атмосферном воздухе, применительно к санитарным защитным мероприятиям для промышленных населенных центров. В статье подчеркивается преимущество полярографического метода определения двуокиси серы в индустриальной атмосфере, причем подробно излагается метод работы, что способствует расширению области применения данного метода физико-химического анализа.

546.224/31 : 545.33
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

Т. Сорин: **Проблемы и аспекты на Международном Съезде по промышленной химии, Афины, 17—24 сентября 1957.**

Даётся отчёт о XXX-ом Международном Съезде по промышленной химии состоявшемся в Афинах с изложением докладов по неорганической химической промышленности, посещений химических заводов и поучительных заключений, применительно к отечественной химической промышленности.

Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

I. V. Robu: **Contributions to the study of differential absorbtion.**

In this paper the author examines the mass transfer process between a mobile and a stationnary (fixe) phase with special consideration of the „differential absorbtion" process.

The corelations of the variables of the „succesive differential absorbtion" are presented and experimentally tested.

541.124/128
Revista de Chimie, IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

I. Atanasiu, A. Căluşaru and M. Popescu: **Contributions to the electrolytical obtention of nickel-phosphorus alloys.**

Nickel-phosphorus alloys with various contents of phosphorus were prepared. The operating conditions are: temperature 90°C and current density 10—60 A/dm².

With the increase of the current density and of the concentration of hydrogen ions and the decrease of the phosphorous acid content, the amount of phosphorus in the alloy lowers. The current yields at the deposition of Ni-P alloys are very low (average 12%).

669.245 :669.779 :621.357.1
Revista de Chimie, IX. (1958) nr. 1 (Ianuarie)

I. Peteu: **A new process for the obtention of carbon dioxide for the soda industry.**

The author shows that if the limestone is decomposed utilising for the combustion methan gas and oxygen — enriched air, practically every concentration of CO_2 can be reached (the minimum of O_2 being 30%).

By this way, some other advantages issued: lower investments and working costs, increased heat content and velocity of the combustion gases a.s.o.

661.97 :661.321
Revista de Chimie, IX. (1958) nr. 1 (Ianuarie)

C. D. C. Costescu: **Contributions to the systematisation of the macromolecular products (I^st report).**

The author proposes a systematisation based on the dependence between structure and properties. A definition is given for the structural elements, which characterise the polymer, i. e.: molecular weight, the form of the macromolecule, the primary and secondary bond energy and microstructure. The author proposes a systematisation based on the last three notions, which would be developped in the further reports.

679.5 :541.9
Revista de Chimie, IX. (1958) nr. 1 (Ianuarie)

M. Klang and R. Stoica: **Sulfatisation of a mixture of synthetic fatty alcohols.**

The authors present the sulphatisation of a mixture of primary and secondary synthetic alcohols, obtained by the oxidation of paraffine.

Besides of the sulfatisation with usual sulphatisation agents, sulphatisation with gaseous SO_3 is also carried out.

By this latter method, high-quality products were obtained.

547.26 :66.094.56
Revista de Chimie, IX. (1958) nr. 1 (Ianuarie)

L. Blum: **Paper electrochromatography.**

The article studies the paper electrochromatography of the ions MoO_4^{2-}, WoO_4^{2-}, Cr^{3+} and CrO_4^{2-}.

The author followed up the influence of various physical and chemical factors like: time, potential gradient, position of the initial point, concentration and nature of the electrolyte etc.

An electrochromatographic horizontal cell with two dials was built in order to follow directly the displacement of the coloured ions.

546.76/78 :545.844 :537.361
Revista de Chimie, IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

H. Gunesch and R. Stadtmüller: **The separation and determination of the higher acetylenes resulted from the methan gas electric arc-cracking by the gas-liquid partition chromatography.**

The authors describe a method for the qualitative and quantitative determination of the higher acetylenes, based on the principle of gas-liquid partition chromatography.

This method presents two important advantages: a simple apparatus and the possibility to e timate any mixture of gases or volatile products.

547.314.2 :545.844
Revista de Chimie, IX. (1958) nr. 1 (Ianuarie)

E. Svinică-Selegean, L. Cariadi and N. Racoveanu: **Polarographic determination of sulfur dioxyde.**

In this article, authors present an experimental study for establishing a polarographic determination method for sulfur dioxyde from the air, in order to take health protection measures in the populated industrial centers. The study underlines the superiority of this method and gives detailed operatory indications, contributing to the widening of the field of application for this physico-chemical determination method.

546.224/31 :545.33
Revista de Chimie, IX. (1958) nr. 1 (Ianuarie)

S. Hoffman, V. Paul and B. Iacob: **Paper chromatographic determination of intermediate products for the dyestuff industry.**

The separation of following intermediate products is indicated: 1) 1-naphtilamin-3,6,8-trisulphonic acid (Koch acid) from the 1-amino-8-naphtol-3,6-disulphonic acid (H acid) and 1-naphtol-3,6,8-trisulphonic acid from the chromotropic acid, using as an eluent a NaCl solution 10% and 2) separation of the Laurent acid from the naphtionic acid with a solution of NaCl 10% as eluent in presence of a mixture of *n*-butylic alcohol, acetic acid and water.

668.743.36 :545.844
Revista de Chimie, IX. (1958) nr. 1 (Ianuarie)

Th. Sorin: **Problems and aspects relative to the International Congress of Chemical Engineering, Athene, 17—24 September 1957.**

A report is given on the XXXth International Congress of Chemical Engineering at Athene, presenting the papers on inorganic chemical industry, the visits at the different chemical plants, made on this occasion, as well as the instructive conclusions, which issued for our own inorganic chemical industry.

Revista de Chimie, IX. (1958) nr. 1 (Ianuarie)

I. V. Robu: **Beiträge zum Studium der Differenzialabsorbtion.**

In dieser Arbeit wird der Mechanismus des Stoffaustausches zwischen einer beweglichen und einer stationären (fixen) Phase untersucht, mit besonderer Rücksicht auf den „differenzielen Absorbtionsprozess".

Die Beziehungen zwischen den Parametern der „differenziellen Stufenabsorbtion" werden abgeleitet und durch Versuche geprüft.

541.124/128
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

I. Atanasiu, A. Căluşaru und M. Popescu: **Beiträge zum Studium der elektrolytischen Herstellung von Nickel-Phosphor Legierungen.**

Es wurden Ni-P Legierungen mit verschiedenem Phosphorgehalt hergestellt. Die Arbeitsbedingungen waren folgende: Temperatur 90°C, Stromdichte — 10—60 A/dm².

Der Phosphorgehalt wird durch die Erhöhung der Stromdichte und der Konzentration der H^+-Ionen und durch die Verminderung des H_3PO_3-Gehaltes, herabgesetzt. Die Stromausbeuten bei der Herstellung der Ni-P Legierungen sind sehr niedrig (durchschnittlich 12%).

669.245 :669.779 :621.357.1
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

I. Peteu: **Ein neues Verfahren zur Herstellung von Kohlendioxyd für die Soda-Industrie.**

Der Verfasser zeigt, dass wenn das Brennen des Kalksteins mit Verwendung von Methan und sauerstoffangereicherter Luft erfolgt, können beliebige CO_2-Konzentrationen in den Brenngasen erzielt werden (wenn eine Mindestkonzentration von 30% O_2 gebraucht wird). In diesem Falle ergibt sich auch eine Reihe von anderen Vorteilen, u.z.: niedrigere Geldanlagen und Betriebskosten, erhöhter Wärmegehalt und Schnelligkeit der Brenngase u.s.w.

661.97 :661.321
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

C. D. C. Costescu: **Beiträge zur Systematisierung der makromolekulären Produkte (I-te Notiz).**

Es wird eine Systematisierung auf Grund der Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaften vorgeschlagen. Es werden Begriffsbestimmungen für die Strukturelemente, die die Polymere kennzeichnen, angegeben, u.z. für: Molekulargewicht, Form der Makromoleküle, primäre und sekundäre Bindungsenergie, Mikrostruktur. Der Verfasser schlägt eine Systematisierung auf Grund der letzten drei Begriffe, die in den folgenden Notizzen weiter entwickelt werden, vor.

679.5 :541.9
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

M. Klang und R. Stoica: **Sulfatisierung eines Gemisches von synthetischen Fettalkoholen.**

Die Verfasser beschreiben die Sulfatisierung eines Gemisches von synthetischen primären und sekundären Alkoholen, die durch die Oxidation von Paraffin erhalten wurden.

Ausser den üblichen Sulfatisierungsagenten, benützte man auch gasförmiges SO_3.

Die Sulfatisierung mit SO_3 ergibt Produkte höherer Qualität.

547.26 :66.094.56
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

L. Blum: **Papierelektrochromatographie.**

Der Artikel umfasst ein Studium der Papierelektrochromatographie der Ionen MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, Cr^{3+} und CrO_4^{2-}. Es wurde der Einfluss der verschiedenen physikalisch-chemischen Faktoren (Zeitspanne, Potentialgradient, Konzentration und Art des Elektrolyten u.s.w.) verfolgt. Es wird eine waagrechte Elektrochromatographiezelle zur direkten Beobachtung der farbigen Ionen beschrieben.

546.76/78 :545.844 :537.361
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

H. Gunesch und R. Stadtmüller: **Die Anwendung von gas-flüssiger Verteilungschromatographie zur Trennung und Bestimmung von höheren, durch Spalten des Methans im elektrischen Lichtbogen erhaltenen Acetylenen.**

Die Verfasser beschreiben eine Methode für die qualitative und quantitative Bestimmung der höheren Acetylenen, die auf dem Prinzip der Verteilungschromatographie gas-flüssig beruht. Die Apparatur ist einfach. Die beschriebene Methode hat den Vorteil, dass sie auch für jede Mischung von Gasen oder flüchtigen Substanzen anwendbar ist.

547.314.2 :545.844
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

E. Sv Incă-Selegean, L. Cariadi und N. Racoveanu: **Polarographische Bestimmung von Schwefeldioxyd.**

Die Verfasser beschreiben eine polarographische Methode zur Bestimmung von Schwefeldioxyd in der Luft, zwecks Anordnung von sanitären Schutzmassregeln in bewohnten industriellen Vierteln. Es werden die Vorzüge dieser Methode hervorgehoben und detaillierte Arbeitsweise angegeben, was wesentlich einen Beitrag zur Erweiterung des Anwendungsgebietes dieses physikalisch-chemischen Bestimmungsverfahrens darstellt.

546.224/31 :546.33
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

S. Hoffman, V. Paul und B. Iacob: **Papierchromatographische Bestimmung von Zwischenprodukten für die Farbstoffindustrie.**

Es werden folgende Verbindungen chromatographisch getrennt: 1). 1-Naftil-amin-3,6,8-trisulfonsäure (Säure Koch) von 1-Amino-8-naphtol-3,6-disulfonsäure (Säure H) und 1-Naftol-3,6,8-trisulfonsäure von chromotropischer Säure mit Anwendung einer 10%-igen NaCl-Lösung als Eluiermittel.

2). Trennung der Säure Laurent von Naftionsäure. Als Eluierungsmittel wurde eine 10%-ige NaCl-Lösung in Gegenwart eines Gemisches von *n*-Butilalkohol, Essigsäure und Wasser angewendet.

668.743.36 :545.844
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 1 (Ianuarie)

Th. Sorin: **Probleme und Betrachtungen über den Internationalen Kongress für industrielle Chemie, Athen, 17—24 September 1957.**

Es wird ein Bericht über den XXX ten Internationalen Kongress für industrielle Chemie der in Athen stattfand gegeben, mit Erläuterungen der Vorträge über die anorganische Industrie, der zu diesem Anlass veranstalteten Besuche in chemischen Werken, sowie der lehrreichen Schlussfolgerungen für unsere anorganisch — chemische Industrie.

Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

I. V. Robu: **Contributions à l'étude de l'absorbtion differentielle.**

Dans cet essai, l'auteur examine le mecanisme de transfer de substance entre une phase mobile et une phase stationaire (fixe), portant spècialement sur „l'absorbtion differentielle".

On déduit les relations entre les paramètres de l'absorbtion differentielle „successive" et on les vérifie par l'expérience.

541.12₄/128
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

I. Atanasiu, A. Căluşaru et M. Popescu: **Contributions à l'étude de la fabrication électrolytique des alliages nickel-phosphore.**

Des alliages Ni-P avec divers contenus de phosphore ont été préparés. Les conditions de travail étaient les suivantes: température 90°C, densité de courant 10—60 A/dm². Le pourcentage de phosphore dans l'aliage diminue avec l'accroissement de la densité de courant et de la concentration des ions H^+ d'une part et avec la diminuation du contenu de H_3PO_3 d'autre part. Les rendements de courant dans la déposition des alliages Ni-P sont très abaissés (environ 12%).

669.245 :669.779 :621-357.1
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

I. Peteu: **Un nouveau procédé de fabrication du bioxide de carbon pour l'industrie de la soude.**

L'auteur montre qu'en éfectuant la décomposition du calcaire, utilisant pour la combustion un mélange de méthane et d'air enrichi d'oxigène, on peut obtenir n'importe quelle concentration de CO_2 dans les gaz brulés (le pourcentage minime de O_2 étant 30%). Par cette voie il este possible de réaliser une série d'autres avantages: investissements et frais d'exploitation réduits, augmentation du contenu calorique et de la vitesse des gaz brulés etc.

661.97 :661.321
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

C. D. C. Costescu: **Contributions à la systématisation des produits macromoléculaires (I-ère note).**

L'auteur propose une systématisation fondé sur la dépendance entre la structure et les propriétés. Il donne une définition aux éléments de structure qui caractérisent le polimère: le poids moléculaire, la forme de la macromolécule, l'énergie de liaison primaire et secondaire et la microstructure. On propose une systematisation basée sur les dernières trois notions qui seront dévelopées dans les notes suivantes.

679.5 :541.9
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

M. Klang et R. Stoica: **La sulfatation d'un mélange d'alcools gras synthétiques.**

Les auteurs présentent la sulfatation d'un mélange d'alcools primaires et secondaires synthétiques préparés par l'oxidation de la paraffine. A part la sulfatation avec les agents de sulfatation usuels, on présente la sulfatation de ces alcools avec du SO_3 gaseux.

Par ce procédé on obtient des produits d'une qualité supérieure.

547.26 :66.094.56
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

L. Blum, **Électrochromatographie sur papier.**

L'article contient une étude sur l'électrochromatographie sur papier des ions MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, Cr^{3+} et CrO_4^{2-}. On a étudié l'influence des differents facteurs physiques et chimiques ainsi que: le temps, le gradient de potentiel, la position du point initial, la concentration et la nature de l'électrolyte etc.

L'auteur opérait avec une cellule horizontale d'électrochromatographie avec deux cadrans, permettant de suivre directement le déplacement des ions colorés.

546.76/78: 545.844 :537.361
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

H. Gunesch et R. Stadtmüller, **Application de la chromatographie de répartition gasliquide à la séparation et détermination des acètylènes supérieures, obtenues par craquage du méthane dans l'arc électrique.**

On décrit une méthode d'analyse qualitative et quantitative des acétylènes supérieures, basée sur le principe de la chromatographie de répartition gasliquide. L'appareillage est simple. La méthode a aussi l'avantage de se prêter au dosage de toutes sortes de mélanges gaseux ou substances volatiles.

547.314.2 :545.844
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

E. Svincă-Selegean, L. Cariadi et N. Racoveanu: **Le dosage polarographique de l'anhydride sulfurique.**

L'article contient une étude experimentelle pour la détermination d'une méthode polarographique de dosage du SO_2 dans l'air, ayant pour but d'établir des mesures de protection sanitaire pour les centres industriels habités. Les auteur relèvent la supériorité de la méthode et donnent un mode opératoire detaillé, ce qui constitue une contribution à l'élargissement de l'application de cette méthode d'analyse physico-chimique.

546.224/31 :545.33
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

S. Hoffman, V. Paul et B. Facob: **Dosage par chromatographie sur papier des produits intermédiaires de l'industrie des matières colorantes.**

On indique la séparation chromatographique des produits suivants: 1) L'acide 1-naphtilamin-3,6,8-trisulphonique (acide Koch), de l'acide 1-amino-8-naphtol-3,6-disulphonique (acide H) et l'acide-1-naphtol-3,6,8-trisulphonique de l'acide chromotropique, utilisant comme éluent une solution de NaCl 10%. 2). La séparation de l'acide Laurent de l'acide naphtionique utilisant comme éluent une solution de NaCl 10% en présence du mélange: alcool *n*-butylique-acide acétique-eau.

668.743.36 :545.844
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

Th. Sorin: **Problémes et aspects du Congrès International de Chimie Industrielle, Athènes, 17—24 Septembre 1957.**

On présente un compte rendu des travaux du XXX-ème Congrès International de Chimie Industrielle d'Athènes, des communications sur l'industrie chimique inorganique, des visites aux usines chimiques, organisées à cette occasion, ainsi que les conclusions qui en résultent pour l'industrie inorganique roumaine.

Revista de Chimie IX, (1958) nr. 1 (Ianuarie)

REVISTA DE CHIMIE
Nr. 1
ANUL IX
IANUARIE
1958

LA ÎNCEPUT DE AN

„Revista de Chimie", una dintre revistele tehnice A.S.I.T. care apare sub egida A.S.I.T. şi a Ministerului Industriei Petrolului şi Chimei, a împlinit zece ani de la apariţia primului ei număr. Acesta deşi modest — lucru firesc pentru început — prezintă o deosebită importanţă, ca fiind cel dintîi rezultat al străduaniei inginerilor chimişti şi a chimiştilor noştri de a se manifesta, în era nouă care a început la 23 august 1944, cu un organ de publicaţie propriu, care „să constituie o piatră aşezată la temelia unei opere fecunde şi de lungă durată, în care lumea tehnică romînească să găsească un sprijin, un sfătuitor şi un îndrumător sigur pe căile dezvoltării sale" (din „Cuvînt înainte", revista „Chimie" nr. 1).

Iniţiativa a fost frumoasă dar nu tocmai uşor de realizat. În cursul anului 1947, au mai apărut încă două numere ale revistei, unul pentru lunile iulie-august, celălalt pentru septembrie-decembrie, cu un conţinut îmbunătăţit de la un număr la altul.

O dată cu anul 1948 — primul an de existenţă a Republicii Populare Romîne — calitatea revistei „Chimie" a făcut însă un salt remarcabil. În paginile ei, au început să fie prezentate probleme ce interesau cercuri tot mai largi de cititori — ingineri şi tehniceni — cărora li s-a dat, pe această cale, posibilitatea de a fi puşi la curent cu progresele ştiinţei şi tehnicii contemporane.

S-a continuat apoi pe acest drum, realizîndu-se succese din ce în ce mai pronunţate, pentru ca mai tîrziu, cu numele schimbat în „Revista de Chimie" să devină o oglindă a preocupărilor şi realizărilor oamenilor de ştiinţă din ţara noastră, ale cercetătorilor din laboratoare, ale proiectanţilor din institutele de proiectări, ale inginerilor şi tehnicienilor din uzinele industriei noastre chimice. În paginile ei, s-au popularizat metode de muncă înaintată introduse în ţara noastră, ca urmare a experienţelor fruntaşilor în producţie de la noi, din U.R.S.S. şi din ţările de democraţie populară. Prin articolele şi notele publicate, „Revista de Chimie" a devenit un preţios ghid pentru ridicarea nivelului de cultură tehnică şi ştiinţifică a inginerilor şi tehnicienilor chimişti, un îndreptar în îmbunătăţirea proceselor tehnologice şi un indicator tehnico-economic pentru o producţie superioară. Foarte interesante, în acest sens, sînt şi paginile de documentare şi note economice.

Multe pagini ale revistei au fost rezervate referatelor mai importante dezbătute la diferite consfătuiri A.S.I.T., sau celor care au fost susţinute în sesiuni de comunicări ştiinţifice. Astfel, nr. 4 din 1957 a fost rezervat integral referatelor Sesiunii Ştiinţifice, ţinută cu ocazia aniversării a zece ani de existenţă a ICECHIM. Tot aşa, referatele ţinute la şedinţa de comunicări a fostului Institut de cercetări de Antibiotice (I.C.A.B.) au fost aduse la cunoştinţa marii mase de chimişti şi ingineri chimişti prin rezumatele destul de detaliate publicate în alt număr al „Revistei de Chimie" din 1957.

Dacă se ţine seamă că la asemenea articole se mai adaugă acelea cu caracter ştiinţific înalt, semnate în cea mai mare parte de oameni de ştiinţă cu renume, cum sînt Acad. prof. C. D. Neniţescu, Acad. prof. Gh. Spacu, Acad. prof. Raluca Ripan, prof. Cr. Simionescu, prof. V. Robu, prof. C. Liteanu şi mulţi alţii, se poate afirma cu drept cuvînt că „Revista de Chimie" este un preţios izvor de documentare tehnică, ştiinţifică şi academică, care — în mare măsură — a ţinut pas cu avîntul pe care industria chimică l-a marcat în ultimii zece ani în ţara noastră.

Ecoul revistei noastre peste hotare este remarcabil, aceasta dovedindu-ne-o numeroasele referate apărute în revistele de specialitate străine: „Referativnîi Jurnal Himia", „Chemical Abstracts" sau „Chemisches Zentralblatt". Ba mai mult, articole din „Revista de Chimie" au fost recenzate şi chiar dezbătute pe larg în „Chimie et Industrie", „Tvetnîi Metalî", „Industrie du Pétrôle", „Chimie analytique" şi altele, ceea ce arată preţuirea în presa străină de specialitate.

Totuşi, deşi în decursul anilor „Revista de Chimie" a marcat un vădit progres, trebuie să recunoaştem că mai are încă şi unele deficienţe. Aşa de pildă, nu totdeauna problemele tratate în revistă au interesat în suficientă măsură pe oamenii din producţie, sau în acelaşi număr de revistă existau articole de nivel foarte diferit, ceea ce i-a dat un caracter cam neomogen. De aceea, pentru a menţine revista la un nivel destul de înalt şi, totodată, pentru a nu lipsi

nici pe tehnicienii din producţie de articole pe înţelesul lor, începînd cu nr. 1/1958 va apare cu un supliment care va cuprinde totdeauna un articol tratînd o problemă de tehnologie chimică, o scurtă informare asupra unei metode de lucru în laborator, un calcul de aparataj chimic etc. Nelipsite vor fi şi paginile de informaţii privind realizările deosebite în muncă, cum şi paginile de întrebări-ghicitoare care pun la încercare mintea cititorului pentru a-şi aminti lucruri cunoscute de mult şi intrate, poate, în făgaşul uitării, apoi paginile distractive şi altele.

Directivele Congresului al II-lea al P.M.R. au trasat sarcini importante pentru dezvoltarea industriei chimice în următorii 5—10 ani, punîndu-se accentul, îndeosebi, asupra dezvoltării petrochimiei. Astfel, pentru dezvoltarea industriei bunurilor de larg consum, sînt necesare cantităţi însemnate şi sortimente noi de fibre sintetice şi mase plastice, cum şi de coloranţi, vopsele, lacuri etc. Crearea industriei detergenţilor pe bază de produse petroliere, în vederea înlocuirii produselor pe bază de grăsimi şi uleiuri naturale, constituie — de asemenea — una dintre problemele importante ale planului de perspectivă.

Afară de industria amoniacului şi a negrului de fum — produse de chimizare a gazului metan — se va pune în curînd în funcţiune o fabrică de acid acetic preparat din acetilenă obţinută din metan. De asemenea, sînt în curs de realizare uzinele de cauciuc sintetic pe bază de gaze petroliere şi o fabrică de solvenţi pentru lacuri, pornind de la gazele de cracare.

Industria medicamentelor de sinteză, deşi destul de tînără, se dezvoltă în ritm rapid; noi sortimente de medicamente, mai ales de antibiotice, vor îmbogăţi lista produselor fabricate în ţară într-un viitor apropiat.

Totodată, industria chimică este chemată să-şi dea aportul la dezvoltarea altor ramuri industriale, cum ar fi industria metalurgică, industria electrotehnică, industria materialelor de construcţie şi a lemnului, industria poligrafică etc.

„Revista de Chimie", ca organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al A.S.I.T., trebuie să reflecte în paginile ei, în mod şi mai accentuat, problemele legate de dezvoltarea industriei chimice la noi în ţară. De aceea, printre articolele pe care îşi propune a le publica în cursul anului 1958, figurează acelea privind „problemele petrochimice ale fabricării cauciucului sintetic în R.P.R.", „probleme petrochimice ale industriei de mase plastice în R.P.R.", „problemele fabricării fibrelor sintetice în R.P.R.", „problemele de chimizare a gazului metan", „procese tehnice noi propuse pentru industria chimică indigenă", „ameliorarea proceselor tehnologice existente în industria chimică", „automatizarea proceselor tehnologice existente", „noi produse chimice" etc. De asemenea, pentru a fi de un real ajutor producţiei, revista va cuprinde şi articole referitoare la metode rapide de analiză pentru controlul fabricaţiei.

Cît priveşte problemele economice, se va căuta să li se dea mai multă atenţie decît în trecut. De aceea, revista şi-a propus publicarea de articole, cum ar fi: „consideraţii economice asupra industriilor chimice existente în R.P.R.", „studii tehnico-economice asupra randamentelor şi preţurilor de cost ale produselor chimice indigene", „studii monografice asupra principalelor ramuri ale industriei chimice care se vor dezvolta în perspectivă sub aspectul lor economic" etc.

Ştiind că în trecut spiritul critic nu s-a imprimat în suficientă măsură în problemele legate de producţie şi de cercetare, se va căuta să se publice articole cu „consideraţii critice asupra muncii de cercetare sau de proiectare", sau se va face analiza critică a unor deficienţe tehnico-organizatorice.

Pentru documentarea cititorilor asupra problemelor şi evenimentelor din alte ţări, se vor publica monografii informative asupra industriei chimice din ţările de democraţie populară, iar paginile de cronică vor cuprinde informaţii asupra conferinţelor internaţionale de chimie şi, eventual, scurte dări de seamă asupra lor. Desigur că nelipsite vor fi articolele cu caracter ştiinţific.

Note economice şi industriale mondiale, nomograme pentru calculele chimice, recenzii de cărţi şi de articole din revistele de specialitate vor continua să apară şi în numerele „Revistei de Chimie" pe 1958.

Punînd într-o lumină mai vie problemele ce interesează colectivele largi de ingineri şi de tehnicieni chimişti din întreprinderile industriale chimice, revista va constitui pentru colaboratorii din producţie şi un stimulent de a participa activ la bunul ei mers. Astfel, „Revista de Chimie" se va achita mai bine de sarcina pe care şi-a trasat-o de a atrage în jurul ei un număr cît mai mare de colaboratori şi de cititori, care, pe lîngă informaţii valoroase cu privire la dezvoltarea ştiinţei şi tehnicii din ţară şi din străinătate, să-şi găsească oglindite în paginile ei preocupările şi realizările.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL ABSORBȚIEI DIFERENȚIALE *)

Prof. I. V. Robu

În operațiunile industriale pe scară mare, avantajele pe care le prezintă procesul de absorbție în contracurent sînt neîndoielnic mai mari decît în cazul absorbției în echicurent sau prin „barbotare". Este explicabilă deci prioritatea primului proces față de celelalte, precum și volumul mare de lucrări teoretice și practice în vederea stabilirii metodei de calcul tehnologic al procesului în contracurent. După cum se știe, pentru procesul în contracurent, metodele de calcul sînt redate amănunțit în orice tratat de inginerie chimică [1, 2, 3, 4, 5].

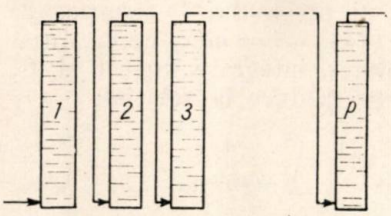


Fig. 1

Aplicată pe scară mai redusă, absorbția prin barbotare poate fi în unele cazuri mai avantajoasă decît procesul de absorbție cu ambele faze mobile. Prin aranjamente adecvate, ca de pildă trecerea gazului purtător de component solubil succesiv printr-un număr de vase absorbante, absorbția prin barbotare poate avea întîietate în cazurile cînd cantitatea de gaz ce urmează a fi tratată nu este prea mare sau dacă solubilitatea componentului absorbit este relativ mică.

Absorbția prin barbotare, care industrial se aplică în aparatură de diferite tipuri, constă în principiu din introducerea gazului purtător de component în stare fin divizată (faza mobilă) prin masa lichidului absorbant (faza staționară). Prin suprafața mare de contact dintre faze se asigură un bun transfer de substanță, iar prin ascensiunea bulelor de gaz, lichidul absorbant este în mișcare turbulentă, rezistența filmului de lichid fiind astfel considerabil redusă. Din acest motiv, absorbția prin barbotare se aplică avantajos în cazurile în care rezistența filmului de lichid este factorul care controlează procesul de absorbție.

Prin analogie cu extracția diferențială discutată anterior [6, 7], este ușor de văzut că prin trecerea gazului prin mai multe absorbitoare legate în serie și scoaterea periodică din circuit a celor îmbogățite în component (fig. 1), procesul se apropie de cel al operației în contracurent.

În cele ce urmează vom încerca să deducem relațiile dintre parametrii absorbției prin barbotare, atît pentru un vas de absorbție, cît și pentru mai multe vase legate în serie.

Întocmai ca la extracția diferențială, introducerea fazei gazoase purtătoare de component în mod continuu în faza lichidă, duce la stabilirea unui echilibru între faze, în orice moment al procesului, adică la o repartiție a componentului între faza gazoasă și faza lichidă corespunzătoare relației de echilibru specifică sistemului dat. Este evident că și acest proces este diferențial și ca atare concentrația componentului în fiecare fază variază diferențial în cursul procesului.

Deducerea relației fundamentale a absorbției diferențiale

Notăm cu :

S — cantitatea de fază mobilă, purtătoare de component (kg, moli, volum de gaz);

a — cantitatea de fază staționară (absorbant) (kg, moli, volum de lichid);

y_0 — concentrația componentului în faza gaz la intrare în absorbitor (kg/kg, moli/mol, vol/vol);

y — concentrația componentului în faza gaz la ieșire din absorbitor (kg/kg, moli/mol, vol/vol);

n — cantitatea de component în faza staționară (kg, moli, volum);

$x = \frac{n}{a}$ — concentrația componentului în faza staționară, (kg/kg, moli/mol, vol/vol).

Întocmind bilanțul de material pe component sub formă diferențială pentru timpul dat, vom avea : (intrare = ieșire + acumulare) (fig. 2).

$$y_0 \cdot dS \cdot dt = y \cdot dS \cdot dt + dn \cdot dt \quad (1''')$$

respectiv : $(y_0 - y)\, dS = dn$

Dar $x = \frac{n}{a}$ și deci $dn = a\,dx$ (2''')

Din ecuația (1''') și ecuația (2''') obținem relația diferențială fundamentală :

$$(y_0 - y)\, dS = a\,dx \quad (3''')$$

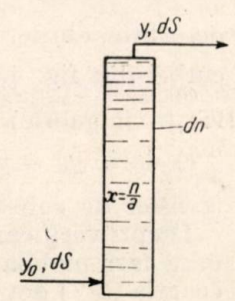


Fig. 2

Este de notat că ecuația (3''') este expresia bilanțului de material care stă la baza oricărui proces diferențial de transfer de masă între o fază mobilă și o fază staționară și ca atare va fi comună procesului de absorbție sau de extracție, denumirea tehnologică a procesului,

*) Prezenta lucrare constituie partea III-a a studiului asupra transportului de substanță între o fază mobilă și o fază staționară, apărut în Revista de Chimie, nr. 1/1957 și nr. 9/1957.

adică direcția transferului de masă, depinzînd exclusiv de semnul lui $(y_0 - y)$.

Într-adevăr, scriind ecuația (3''') sub forma :

$$\frac{dx}{dS} = \frac{1}{a}(y_0 - y) \qquad (4''')$$

observăm că :

a) dacă $(y_0 - y) > 0$, și $\frac{dx}{dS} > 0$, ceea ce înseamnă că concentrația componentului în faza staționară crește cu creșterea lui S. Tehnologic, procesul va fi denumit de absorbție, spă-

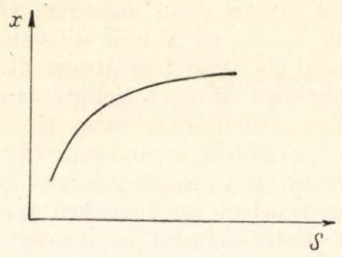


Fig. 3

lare, adsorbție, iar relația $x = f(s)$ va avea forma curbei din fig. 3, deoarece $(y_0 - y)$ și deci $\frac{dx}{dS}$ descrește cu creșterea lui S;

b) dacă $(y_0 - y) < 0$ și $\frac{dx}{dS} < 0$; concentrația componentului în faza staționară scade cu creșterea lui S. Procesul va fi de extracție,

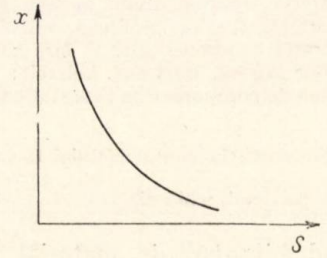


Fig. 4

desorbție, eluție, relația $x = f(s)$ va avea forma curbei din fig. 4, deoarece $(y_0 - y)$ și deci $\frac{dx}{dS}$ crește (algebric) cu creșterea lui S.

c) dacă $y_0 = y$ și $\frac{dx}{dS} = 0$ și deci nu are loc transfer de substanță dintr-o fază în alta.

Drept verificare a cazului (*b*), observăm că dacă faza mobilă nu conține component ($y_0 = 0$), ecuația (3''') devine :

$-ydS = adx$; $-dS = a\frac{dx}{y} = a\frac{dx}{f(x)}$, iar dacă $f(x) = Kx$

vom avea după integrare :

$$S = \frac{a}{k}\ln\frac{x_0}{x} \text{ sau } x = x_0 e^{\frac{-KS}{a}},$$

adică tocmai ecuația extracției sau a desorbției diferențiale dedusă anterior [6].

De fapt, relațiile redate [6] și [7] în legătură cu extracția diferențială lichid-lichid cu solvenți nemiscibili sînt valabile și pentru procesele de desorbție și de eluție, dacă acestea sînt conduse diferențial; deosebirea între aceste procese constă numai în starea fizică a fazelor : gaz-lichid sau gaz-solid la desorbție și lichid-solid la eluție*).

Cazul (*a*) în care $y_0 - y > 0$, se referă nu numai la absorbție (gaz-lichid) ci și la procesul de spălare (lichid-lichid) și de adsorbție (lichid-solid, gaz-solid).

Dacă repartiția la echilibru a componentului între faza mobilă și faza staționară este de forma generală $y = f(x)$ și considerînd că în vasul de absorbție echilibrul este atins în orice moment al procesului**) ecuația (3''') devine : $[y_0 - f(x)]\,dS = adx$, care, după separarea variabilelor și integrare între 0 și S, respectiv între 0 și x, duce la relația :

$$-\int_S^0 dS = a\int_x^0 \frac{dx}{f(x) - y_0}\,;\; S = a\int_0^x \frac{dx}{y_0 - f(x)} \qquad (4''')$$

După cum se vede, această relație permite calcularea concentrației x în absorbitor și deci a lui y la ieșire din absorbitor, în funcție de cantitatea „S" de gaz (exclusiv component) introdusă. Dacă $y = f(x)$ nu are expresie analitică, sau aceasta nu este analitic integrabilă, ecuația (4''') poate fi rezolvată prin integrarea grafică obișnuită.

În unele cazuri și practic la toate soluțiile diluate, respectiv la cazul valabilității legii lui Henry, relația de echilibru poate fi exprimată prin $y = Kx$.

Înlocuind în (4''') obținem :

$$S = a\int_0^x \frac{dx}{y_0 - Kx} = \frac{a}{K}\int_0 \frac{dx}{\frac{y_0}{K} - x} =$$

$$-\frac{a}{K}\ln\left(\frac{x_0}{K} - x\right)\Big|_0^x = -\frac{a}{K}\ln\frac{K}{y_0}\left(\frac{y_0}{K} - x\right).$$

De aci $-\frac{KS}{a} = \ln\left(1 - \frac{K}{y_0}x\right)$; $1 - \frac{K}{y_0}.x = e^{\frac{-KS}{a}}$

și

$$x = \frac{y_0}{K}\left(1 - e^{\frac{-KS}{a}}\right) \qquad (5.III)$$

Dacă însă $y = Kx^m$ (Freundlich), ecuația (4''') devine :

$$S = a\int_0^x \frac{dx}{y_0 - K_x^m} \qquad (6.III)$$

---

*) La adsorbție, eluție și desorbție gaz-solid, faza staționară este fixă; acest fapt implică introducerea noțiunii de înălțime de coloană echivalentă unui echilibru teoretic.

**) S-a arătat [6] că echilibrul este aproape atins și la trecerea unui lichid fin dispersat prin alt lichid.

care prin integrare duce la expresia :

$$S = \frac{a}{y_0 - K}\left[x - \frac{AK}{y_0 - K}\ln\left(1 + \frac{y_0 - K}{A\,y_0}x\right)\right]. \quad (7.III)$$

Forma generală a curbelor redate de ecuația (6. III) și (7.III) este cea din fig. 3. Pentru $m = 1/2$, 1, 2 ecuația (6. III) se integrează direct, obținînd respectiv :

$$S = \frac{2a}{K^2}\left[y_0 \ln \frac{y_0}{y_0 - Kx\,1/2} - Kx\,1/2\right];\ m = 1/2..$$

$$S = \frac{a}{K}\ln\frac{y_0}{y_0 - Kx};\ \text{sau}\ x = \frac{y_0}{K}\left(1 - e^{\frac{-KS}{a}}\right)\ m=1.$$

$$S = \frac{a}{2\sqrt{y_0 K}}\ln\frac{\sqrt{y_0} + x\sqrt{K}}{\sqrt{y_0} - x\sqrt{K}};\ \text{sau}$$

$$x = \left(\frac{y_0}{K}\right)^{1/2} \cdot \frac{e^{\frac{2}{a}}(y_0 K)^{1/2S} - 1}{e^{\frac{2}{a}}(y_0 K)^{1/2S} + 1};\ m = 2.$$

Aceste expresii sînt reprezentate pentru $y_0 = K = 1$ și $a = 10$, în fig. 5.

Tot în fig. 5 sînt redate și curbele de absorbție corespunzătoare ecuației (7. III) pentru

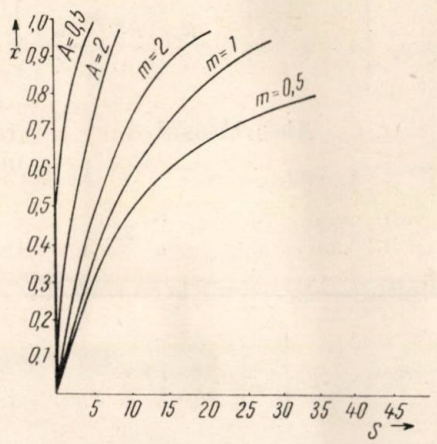


Fig. 5

$y_0 = 2$; $k = 1$; $A = 0{,}5$ respectiv $A = 2$. Curbele ecuației (6. III) au asimptote la $x = \left(\frac{y_0}{K}\right)^{1/2}$ și $x = \left(\frac{y_0}{K}\right)$.

Eficacitatea absorbitorului poate fi evaluată după aceleeași criterii ca la extracție. Dacă notăm cu E eficacitatea aparatului, atunci evident :

$$E = \frac{\text{cantitate absorbită}}{\text{cantitate ce poate fi absorbită teoretic}},\ \text{adică}$$

$$E = \frac{a \cdot x_{real}}{a \cdot x_{teor}} = \frac{x_r}{x_t} = \frac{x_r}{\frac{y_0}{K}\left(1 - e^{\frac{-KS}{a}}\right)}\ \text{dacă}\ y = Kx.$$

Dacă $y = f(x)$ nu are expresie integrabilă analitic, eficacitatea aparatului de absorbție se poate calcula prin integrare grafică, reprezentînd expresia $\frac{1}{y_0 - f(x)}$ față de x, aflînd pe x_t pentru S dat și calculînd raportul :

$$\frac{x_r}{x_t} = E\,.$$

ABSORBȚIA SUCCESIVĂ

Dacă urmărim variația concentrației componentului absorbit în faza staționară (fig. 5), observăm — în special la curbele asimptotice redate de ecuația (6. III) — că la începutul procesului (la valori mici a lui S), absorbția este puternică și pe măsură ce procesul progresează, cantitatea absorbită scade (la valori mari a lui S). Aceasta înseamnă evident că gazul purtător de component va părăsi absorbitorul din ce în ce mai bogat în component și pentru a-l reține este necesar ca gazul să fie introdus într-un al doilea absorbitor ; după ce și acest al doilea absorbitor se apropie de saturația de echilibru, gazul va fi introdus în al treilea absorbitor, ș.a.m.d. Se ajunge în felul acesta la o „absorbție succesivă" (fig. 1), realizată într-un număr de absorbitoare în operație și un absorbitor proaspăt care va înlocui pe cel saturat. Sistemul va funcționa ca la extracția diferențială (l.c.), avînd toate avantajele tehnologice ale acestuia. Avînd un număr „p" de absorbitoare în funcțiune și unul sau mai multe absorbitoare de înlocuire, se poate asigura mersul continuu al absorbției diferențiale, întrebuințînd în același timp o cantitate redusă de absorbant, deoarece fiecare absorbitor este scos din circuit practic saturat cu component, adică cu o concentrație foarte apropiată de aceea de echilibru.

Ne propunem în cele ce urmează a stabili relația dintre concentrația fazei mobile (y_p) și a fazei staționare (x_p) în absorbitorul „p", în funcție de cantitatea de gaz („S") purtător de component introdus în cele „p" absorbitoare legate în serie, adică funcția $y_p = f(S, p)$ sau $x_p = (S, p)$, pentru cazul în care relația de echilibru este de forma $y = Kx$.

Fie „p" absorbitoare legate în serie și „a" cantitatea de absorbant pur în fiecare din ele. Deoarece gazul purtător de component trece din absorbitor în absorbitor, schimbîndu-și în fiecare moment compoziția, în bilanțul diferențial pe component :

$$y_0\,dS = y dS + dn \quad (1.\ III)$$

concentrația y_0 este o variabilă a cărei valoare este determinată de S și de numărul de ordine al absorbitorului. Pentru două absorbitoare succesive („$i-1$" și „i"), ecuația (1. III) se va scrie :

$$y_{i-1}dS = y_i\,dS + dn_i \quad (8.\ III)$$

Dar $\frac{n_i}{a} = x_i$, iar $y_i = Kx_i$, deci : $n_i = ax_i = \frac{a}{K} y_i$

şi

$$dn_i = \frac{a}{K} dy_i \qquad (9.\ III)$$

Din ecuaţia (8. III) şi (9. III) obţinem :

$$y_{i-1}\, dS = y_i\, dS + \frac{a}{K} dy_i,$$

adică

$$\frac{dy_i}{dS} + \frac{K}{a} y_i = \frac{K}{a} y_{i-1} \qquad (10.\ III)$$

Aceasta este ecuaţia de bază a „absorbţiei diferenţiale succesive", care permite calcularea compoziţiei fazelor în orice punct al sistemului şi în orice moment al procesului. Rezolvarea ecuaţiei (10. III) se face din absorbitor în absorbitor după cum urmează :

Absorbitorul 1

Făcînd „i" = 1, ecuaţia (10. III) trece în :

$$\frac{dy_1}{dS} + \frac{K}{a} y_1 = \frac{K}{a} y_0 . \qquad (11.\ III)$$

În această ecuaţie y_0 este constant, iar ecuaţia se poate scrie :

$$dS = \frac{a}{K} \frac{dy_1}{y_0 - y_1} .$$

Integrînd între limitele $S = 0$ şi $S = S$, respectiv între limitele y şi 0 (la $S = 0$, $y_1 = 0$, deoarece în vas se găseşte absorbant pur şi deci $x_1 = 0$; deoarece $y_1 = Kx_1$, vom avea şi $y_1 = 0$) :

$$S \int_S^0 = -\frac{a}{K} \ln (y_0 - y_1) \int_{y_1}^0 ; \quad S = \frac{a}{K} \ln \frac{y_0}{y_0 - y_1}$$

şi de aici :

$$y_1 = y_0 \left[1 - e^{\frac{-KS}{a}} \right]. \qquad (12.\ III)$$

Absorbitorul 2

Pentru „i" = 2, ecuaţia (10. III) ia forma :

$$\frac{dy_2}{dS} + \frac{K}{a} y_2 = \frac{K}{a} y_1$$

Înlocuind expresia lui y_1 din (12. III) :

$$\frac{dy_2}{dS} + \frac{K}{a} y_2 = \frac{K}{a} \cdot y_0 \left[1 - e^{\frac{-KS}{a}} \right]$$

Ecuaţia fiind liniară şi de gradul întîi, se rezolvă după metodele convenţionale, obţinînd :

$$y_2\, e^{\int \frac{k}{a} dS} = \int e^{\frac{k}{a} dS} \cdot \frac{K}{a} \cdot y_0 \left(1 - e^{\frac{-KS}{a}} \right) dS + C$$

$$y_2\, e^{\frac{KS}{a}} = \frac{y_0 K}{a} \int \left(e^{\frac{KS}{a}} - 1 \right) dS + C$$

$$y_2\, e^{\frac{KS}{a}} = y_0\, e^{\frac{KS}{a}} - y_0 \frac{KS}{a} + C$$

Pentru a determina constanta de integrare, observăm că la

$S = 0$, $C = y_2 - y_0$, iar $y_2 = 0$, deoarece $y_2 = Kx_2$ şi $x_2 = 0$ la $S = 0$.

Deci $C = -y_0$; prin înlocuire în ecuaţia de mai sus rezultă :

$$y_2 = y_0 \left[1 - \frac{KS}{a} e^{\frac{-KS}{a}} - e^{\frac{-KS}{a}} \right], \text{ sau :}$$

$$y_2 = y_0 \left[1 - e^{\frac{-KS}{a}} \left(1 + \frac{KS}{a} \right) \right]. \qquad (13.\ III)$$

Absorbitorul 3

Pentru „i" = 3, ecuaţia (10. III) ne dă :

$$\frac{dy_3}{dS} + \frac{K}{a} y_3 = \frac{K}{a} y_2$$

Înlocuind pe y_2 din (13. III) :

$$\frac{dy_3}{dS} + \frac{K}{a} y_3 = \frac{K}{a} y_0 \left[1 - e^{\frac{-KS}{a}} \left(1 + \frac{KS}{a} \right) \right].$$

Această ecuaţie este tot liniară şi de ordinul întîi şi se rezolvă ca mai sus, obţinînd :

$$y_3 = y_0 \left[1 - e^{\frac{-KS}{a}} \left[1 + \frac{KS}{a} \left(\frac{KS}{a} \right)^2 \frac{L}{2!} \right] \right] \qquad (14.\ III)$$

Absorbitorul 4

La „i" = 4, ecuaţia (10. III) se scrie :

$$\frac{dy_4}{dS} + \frac{K}{a} y_4 = \frac{K}{a} y_3 .$$

Combinînd această ecuaţie cu ecuaţia (14.III) :

$$\frac{dy_4}{dS} + \frac{K}{a} y_4 = \frac{K}{a} y_0 \left[1 - e^{\frac{-KS}{a}} \left[1 + \frac{KS}{a} + \left(\frac{KS}{a} \right)^2 \frac{1}{2!} \right] \right]$$

Prin rezolvare, obţinem :

$$y_0 = y_0 \left[1 - e^{\frac{-KS}{a}} \left[+ \frac{KS}{a} + \left(\frac{KS}{a} \right)^2 \frac{1}{2!} + \left(\frac{KS}{a} \right)^3 \frac{1}{3!} \right] \right]$$

Procedînd ca mai sus, obţinem pentru absorbitorul „p" :

$$y_p = y_0 \left[1 - e^{\frac{-KS}{a}} \left[1 + \frac{KS}{a} + \left(\frac{KS}{a} \right)^2 \cdot \frac{1}{2!} + \left(\frac{KS}{a} \right)^3 \frac{1}{3!} + \ldots \right. \right.$$

$$\left. \left. \ldots \left(\frac{KS}{a} \right)^{p-1} \frac{1}{(p-1)!} \right] \right]$$

sau :

$$y_p = y_0 \left[1 - e^{\frac{-KS}{a}} \sum_{i=0}^{p-1} \frac{\left(\frac{KS}{a} \right)^i}{1!} \right] \qquad (15.\ III)$$

Dar $y_p = kxp$ și deci :

$$x_p = \frac{y_0}{K}\left[1 - e^{\frac{-KS}{a}} \sum_{i=0}^{p-1} \frac{\left(\frac{KS}{a}\right)^i}{i}\right] \qquad (16.\ III)$$

Variația lui y_p și x_p cu S rezultă din următoarele :

Derivatele :

$$\frac{dy_p}{dS} = y_0 \left(\frac{K}{a}\right)^p e^{\frac{-KS}{a}} \cdot \frac{S^{(p-1)}}{(p-1)!}$$

și

$$\frac{dx_p}{dS} = \frac{y_0}{K}\left(\frac{K}{a}\right)^p e^{\frac{-KS}{a}} \cdot \frac{S^{(p-1)}}{(p-1)!}$$

sînt pozitive, deci curbele continuu crescătoare.

Derivatele :

$$\frac{d^2 y_p}{dS^2} = -y_0 \left(\frac{K}{v}\right)^p e^{\frac{-KS}{a}} \frac{S^{(p-2)}}{(p-1)!}\left[\frac{K}{a}S - (p-1)\right]$$

și

$$\frac{d_2 x_p}{dS^2} = -\frac{y_0}{K}\left(\frac{K}{a}\right)^p e^{\frac{-KS}{a}} \frac{S^{(p-2)}}{(p-1)!}\left[\frac{KS}{a} - (p-1)\right],$$

sînt pozitive pentru $S < \frac{a}{k}(p-1)$, negative pentru $S > \frac{a}{K}(p-1)$ și se anulează pentru $S = \frac{a}{K}(p-1)$; curbele corespunzătoare au concavitatea îndreptată în sus pentru $S < \frac{a}{K}(p-1)$, în jos pentru $S > \frac{a}{K}(p-1)$ și au puncte de inflexiune la $S = \frac{a}{K}(p-1)$. Se observă că la $p = 1$ (un singur absorbitor) derivatele de ordinul doi sînt negative pentru orice valoare a lui S și deci curbele nu au puncte de inflexiune, concavitatea fiind îndreptată în jos.

Curbele $y = f(S, p)$ corespunzătoare ecuației (15. III) sînt redate în fig. 6, pentru $p = 1$, 2, 3 ... 10 și $\frac{K}{a} = 1$.

Curbele corespunzătoare ecuației (16. III) sînt identice ca formă, dar deplasate față de y_p în jos sau în sus, după cum $K \lessgtr 1$.

Reiese din aceste curbe că primele absorbitoare se îmbogățesc foarte repede în component, pe cînd ultimele mult mai încet, și anume cu atît mai încet cu cît numărul de ordine al absorbitorului este mai mare.

Deducerea relației (15. III) s-a făcut în ipoteza că fiecare din cele „p" absorbitoare realizează echilibrul teoretic între faza mobilă și faza staționară. Prin analogie cu evaluarea numărului de echilibre teoretice la extracția diferențială, se poate deduce și la absorbție o relație care să permită evaluarea numărului de echilibre de absorbție, în cazul cînd eficacitatea absorbitorului este < 1.

Dacă notăm cu „V" cantitatea de absorbant pur în toate absorbitoarele și cu „a" cantitatea

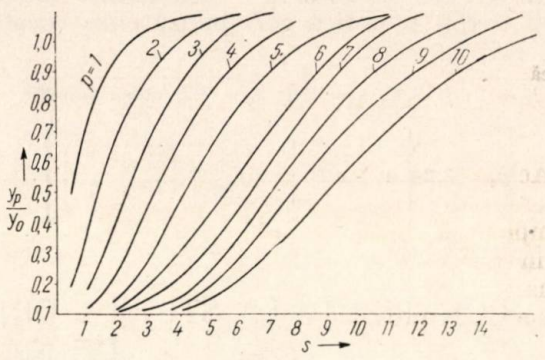


Fig. 6

de absorbant într-un absorbitor teoretic ($E = 1$), atunci evident $p.a. = V$, „p" fiind numărul teoretic de absorbitoare a sistemului. Înlocuind pe „a" din această relație în ecuația (15. III), obținem :

$$y_p = y_0\left[1 - e^{\frac{-KSp}{V}}\left[1 + \frac{KSp}{V} + \left(\frac{KSp}{V}\right)^2 \frac{1}{2!} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \left(\frac{KSp}{V}\right)^3 \frac{1}{3!} \cdots \left(\frac{KSp}{V}\right)^{p-1} \cdot \frac{1}{(p-1)}\right]\right].$$

Această ecuație se poate rezolva în „p" dacă se determină experimental y_p după trecerea cantității S de gaz prin sistem.

Verificarea ecuației absorbției diferențiale succesive (ecuația 15. III și 16. III)

Condițiile experimentale în care s-a verificat ecuația fundamentală a extracției diferențiale

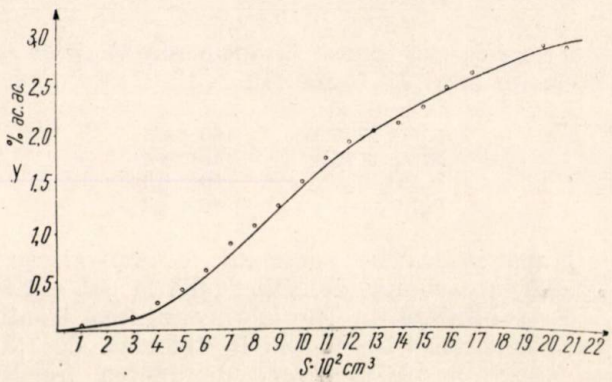


Fig. 7

succesive [7] sînt cu totul adecvate și verificării ecuației absorbției.

În același sistem de trei vase legate în serie, conținînd fiecare cîte 400 cm³ de apă agitată puternic de aerul introdus prin plăcile poroase,

s-a introdus cu o viteză de circa 40 cm³/min o soluție de acid acetic în apă, de 3,2 % greutate acid acetic. Colectînd după fiecare 100 cm³ de soluție ieșită din vasul *3* cîte 1 cm³ pentru analiză, s-au obținut punctele din fig. 7, care — după cum se observă — încadrează satisfăcător curba teoretică corespunzătoare ecuației (15. III) în care :

$K = 1$; $p = 3$; $a = 400$; $y_0 = 3{,}2$, adică ecuației :

$$y_3 = 3{,}2\left[1 - e^{\frac{S}{400}}\left[1 + \frac{S}{400} + \left(\frac{S}{400}\right)^2 \frac{1}{2}\right]\right].$$

Bibliografie

1. Sherwood T. K., *Absorbtion and Extraction*, London, 1937.
2. Badger and Mc. Cabe, *Elements of Chem. Eng.*, London, 1937.
3. Walker, Lewis, Mc. Adams, Gilliland *Principles of Chem. Eng.* London, 1937.
4. Casatchin A. G. *Procese și aparate în tehn. chim.* Moscova, 1950, traducere din limba rusă.
5. * * * *Manualul inginerului chimist.* Ed. T. București, 1954.
6. Robu I. V. *Revista de Chimie* nr. 1, 1957.
7. Robu I. V. *Revista de Chimie* nr. 9, 1957.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL OBȚINERII ELECTROLITICE A ALIAJELOR DE NICHEL—FOSFOR

Prof. dr. I. Atanasiu, ing. A. Călușaru și farm. Mira Popescu

Candidat în științe tehnice

Aliajele electrolitice de nichel-fosfor reprezintă un caz particular al proceselor galvanostegice deoarece sînt formate dintr-un component metalic și un component nemetalic. Din acest motiv, aceste aliaje prezintă o importanță teoretică deosebită.

Importanța lor crește și mai mult prin aplicațiile practice care pot să le aibă. Literatura recentă [1, 2, 3] indică modul de preparare a băilor și condițiile de lucru în care se pot obține aceste aliaje.

Brenner [2] indică pentru depunerea depozitelor de nichel-fosfor doi electroliți :

Primul este folosit la obținerea aliajelor cu procente mici de fosfor (2—3 %).

$NiSO_4 . 7\ H_2O$	175	g/l
$NiCl_2 . 6\ H_2O$	50	g/l
H_3PO_4	50	g/l
H_3PO_3	1,3	g/l

Al doilea este folosit la obținerea aliajelor cu procente mari de fosfor (12 — 15 %) :

$NiSO_4 . 7\ H_2O$	150	g/l
$NiCl_2 . 6\ H_2O$	45	g/l
H_3PO_4	50	g/l
H_3PO_3	40	g/l

După indicațiile autorului se neutralizează acidul cu carbonat de nichel pînă la pH = 1,5.

Se subliniază în special necesitatea menținerii constante a pH-ului la valoarea de 1,5 ; o mărire a pH-ului face depunerea fragilă. Temperatura poate varia în intervalul 75 — 95°C. Coborîrea temperaturii duce la scăderea randamentului de curent și la înrăutățirea calității depozitului. Intervalul recomandat pentru densitățile de curent este de la 5 la 40 A/dm². Variația densității de curent produce o influență mică asupra consumului de curent, dar influențează puternic conținutul de fosfor din depozit, care scade cu creșterea densității de curent.

Conținutul de fosfor în depozit crește cu mărirea concentrației conținutului de acid fosforos în electrolit. Aspectul exterior al depozitului depinde de conținutul de fosfor. Astfel, la 2 % fosfor, depunerea este mată și pe măsura creșterii procentului de fosfor, luciul se intensifică. O caracteristică importantă este posibilitatea obținerii straturilor groase pînă la 0,5 mm.

Aliajele electrolitice de nichel-fosfor sînt lucioase, au o duritate însemnată și o putere protectoare foarte ridicată. Din acest motiv se folosesc în scop decorativ și ca acoperitori eficace de protecție, atît din punct de vedere mecanic, cît și din punct de vedere al coroziunii chimice.

Duritatea depunerilor de nichel-fosfor, obținute electrolitic, este de 350 — 720 Vickers, crescînd cu procentul de fosfor. Prin încălzire și menținere timp de o oră la 400°C, duritatea depozitului poate fi ridicată la 900 Vickers pentru aliajele cu 6—7 % fosfor și pînă la 1 100 pentru aliajele care conțin 13 — 14 % P.

Aliajele de nichel cu un conținut ridicat de fosfor manifestă o rezistență bună la coroziune, depășind în această privință metalul pur. Rezistența la coroziune a aliajelor crește cu încălzirea prealabilă pînă la 600°C.

Datorită acestor proprietăți excepționale, aceste băi vor căpăta în viitor largi aplicații practice.

Partea experimentală

Dispozitivul de lucru reprezintă de fapt un montaj obișnuit de electroliză (fig. 1).

S-au folosit anozi insolubili de platină, deoarece anozii de nichel se dizolvă anodic cu randament de 100 %, în timp ce depunerea la catod

se face cu randamente mult mai mici; în felul acesta, în timpul electrolizei s-ar ajunge la o dezechilibrare puternică şi rapidă a compoziţiei băii.

Întrucît temperatura influenţează puternic procesul, vasul de electroliză a fost introdus

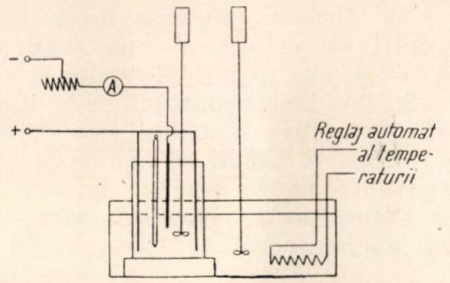


Fig. 1. Schema instalaţiei pentru obţinerea electrolitică a aliajelor Ni—P.

într-un termostat care menţine temperatură constantă cu o precizie mai bună de $\pm$ 0,2°C. Cercetări experimentale preliminare au arătat influenţa favorabilă a agitării mecanice a electrolitului şi de aceea, vasul de electroliză a fost prevăzut cu agitare.

Aliajele de Ni—P au fost depuse pe cupru. Dozarea nichelului s-a făcut polarografic, după separarea electrogravimetrică a Cu. Fosforul a fost dozat ca $MgNH_4PO_4$ gravimetric.

Obţinerea aliajelor de nichel cu procente diferite de fosfor

S-a căutat în primul rînd să se lucreze după indicaţiile din literatură. S-a folosit electrolitul cu compoziţia:

$NiSO_4 . 7\ H_2O$	150 g/l
$NiCl_2 . 6\ H_2O$	50 g/l
H_3PO_4	50 g/l

În acest electrolit s-au adăugat cantităţile corespunzătoare de acid fosforos şi s-a neutralizat după indicaţiile din literatură cu carbonat de nichel pînă la pH = 1,5. La un conţinut în H_3PO_3 de 40 g/l şi la temperatura de 90°C nu s-au obţinut depozite bune la nici o densitate de curent, pentru valoarea indicată a pH-ului. La densităţi de curent ridicate (40 A/dm²) s-au obţinut depozite buretoase negre, foarte friabile. La densităţi de curent mici (1 A/dm²) apăreau porţiuni cu aspect metalic, care alternau neregulat cu depozitul spongios. De asemenea, variaţia temperaturii nu a îmbunătăţit calităţile depozitului depus.

Variaţia concentraţiei ionilor de hidrogen a permis însă obţinerea depozitelor de calitate superioară. Cercetările preliminare au demonstrat, că după prepararea electrolitului cu compoziţia arătată, este cu totul neindicată neutralizarea cu carbonat de nichel pînă la valoarea pH = 1,5.

Depozite bune de nichel - fosfor se pot obţine în condiţii de pH cu totul diferite faţă de valorile din literatura citată.

Influenţa concentraţiei în acid fosforic

Concentraţia acidului fosforic manifestă o influenţă foarte accentuată asupra depozitelor de nichel-fosfor. Depozite bune încep să se formeze abia în băile care conţin peste 100 cm³ H_3PO_4 de densitate 1,7 la 1 litru de electrolit în baia cu pH = 1. Din tabela 1 rezultă influenţa acidului fosforic asupra conţinutului de fosfor în aliaj. Depozitele au fost depuse din electrolitul cu următoarea compoziţie:

$NiSO_4 . 7\ H_2O$	150 g/l
$NiCl_2 . 6\ HO_2$	50 g/l
H_3PO_3	40 g/l

Electrolitul a fost neutralizat cu carbonat de nichel pînă la pH = 1. În baia astfel preparată s-au adăugat apoi cantităţile corespunzătoare de acid fosforic. Rezultatele sînt date în tabela 1.

Tabela 1

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI ÎN ACID FOSFORIC ASUPRA CONŢINUTULUI DE FOSFOR ÎN DEPOZITELE DE NI—P

Nr. crt.	Concentraţia în H_3PO_4 (d = 1,7) cm³/100 cm³ baie	Compoziţia depozitului		Observaţii
		Ni %	P %	
1	10	85	15	depozit cu pete negre
2	12	88	12	depozit lucios cu concreşteri
3	15	88,1	11,9	depozit foarte lucios şi uniform
4	17	89,4	10,6	depozit foarte lucios şi uniform
5	20	89,6	10,4	depozit foarte lucios şi uniform
6	30	93,6	6,4	luciu neuniform

S-au menţinut constanţi următorii factori:

Temperatura	90°C
Densitatea de curent	40 A/dm²

Se remarcă din tabela 1 că sînt necesare concentraţii foarte mari în acid fosforic pentru obţinerea depozitelor de nichel-fosfor. Prin urmare, nu se poate vorbi în acest caz de pH-ul soluţiei care este puternic coborît sub valoarea 1, ci numai de concentraţia ionilor de hidrogen în g/l, concentraţie care este foarte ridicată. Se accentuează încă odată discordanţa rezultatelor obţinute în acest caz faţă de datele din literatură.

Este de aşteptat ca la concentraţii aşa de ridicate în ioni de hidrogen, depozitele să prezinte defectul cunoscut sub numele de „pitting". Acest defect apare într-adevăr în băile proaspete, dar se reduce practic total în băile prelucrate cu o anumită cantitate de curent (aproximativ 40 Ah/l). Mai mult decît atît, creşterea concentraţiei în acid fosforic de la 120 la 200 cm³ pentru 1 litru de electrolit duce la o scădere foarte accentuată a pittingului. Acest lucru nu este de fapt surprinzător, deoarece un fenomen

asemănător s-a constatat şi în cazul nichelajului din băi cu *p*H foarte coborît [4]. Caracteristic în acest caz este numai scăderea pittingului cu creşterea concentraţiei ionilor de hidrogen.

Întrucît depozitul optim din punct de vedere al aspectului exterior s-a obţinut la 200 cm^3 acid fosforic, mai departe s-a folosit totdeauna această concentraţie. Este de remarcat că luciul acestor depozite este cel puţin egal cu al depozitelor de nichel obţinute din cele mai bune băi de depunere a nichelului lucios [5].

Influenţa densităţii de curent

O caracteristică a depunerii electrolitice a aliajelor de Ni—P este posibilitatea de a varia densitatea de curent în limite foarte largi şi folosirea densităţilor de curent foarte ridicate. În tabela 2 este arătată influenţa densităţii de curent la o concentraţie de acid fosforos de 10 g/l.

S-au menţinut constante :

Temperatura	90°C
Concentraţia H_3PO_3	200 cm^3/l

Tabela 2

ÎNFLUENŢA DENSITĂŢII DE CURENT ASUPRA CARACTERULUI DEPOZITULUI ŞI CONŢINUTULUI DE FOSFOR AL ALIAJELOR DE Ni—P concentraţia H_3PO_3 = 10 g/l

Nr. crt.	Densitatea de curent A/dm^2	Compoziţia depozitului		Caracterul depozitului
		Ni %	P %	
1	10	86,1	13,9	porţiuni mate şi lucioase
2	20	87,4	12,6	lucios
3	30	97,8	2,2	lucios
4	40	96,2	3,8	luciu neuniform

În tabela 3 este arătată influenţa densităţii de curent pentru o concentraţie în acid fosforos de 25 g/l.

S-au menţinut constante :

Temperatura	90°C
Concentraţia H_3PO_4	200 cm^3/l

Tabela 3

ÎNFLUENŢA DENSITĂŢII DE CURENT ASUPRA CARACTERULUI DEPOZITULUI ŞI CONŢINUTULUI DE FOSFOR AL ALIAJELOR DE Ni—P Concentraţia H_3PO_3 = 25 g/l

Nr. crt.	Densitatea de curent A/dm^2	Compoziţia depozitului		Caracterul depozitului
		Ni %	P %	
1	10	87,5	12,5	semilucios
2	30	87,1	12,9	foarte lucios
3	40	88,5	11,5	lucios
4	50	91,5	8,5	lucios

Se remarcă scăderea conţinutului de fosfor în depozite cu creşterea densităţii curentului.

Rezultă din cele două tabele că densităţile de curent în jurul a 30 — 40 A/dm^2 sînt favorabile într-un domeniu larg al concentraţiilor în acid fosforos.

S-a cercetat influenţa densităţii de curent şi pentru concentraţii mai ridicate în acid fosforos : 40 g/l şi 50 g/l. În acest caz, procesul de depunere poate fi foarte mult intensificat. Astfel la densităţile de curent apreciabile de 80 şi 100 A/dm^2, s-au obţinut depozite foarte lucioase. La densităţi de curent şi mai mari, ca de exemplu 160 A/dm^2, depozitul capătă o nuanţă mai cenuşie, deşi luciul continuă să fie puternic. Atunci cînd grosimea stratului este prea mare, depozitul crapă şi uneori se exfoliază, ceea ce arată existenţa unor tensiuni interne foarte ridicate. Asupra acestei chestiuni se va reveni la studiul microfotografic.

Influenţa concentraţiei în acid fosforos

Acidul fosforos fiind sursa de fosfor în procesul de depunere al aliajelor de Ni—P, este evident că mărirea concentraţiei lui va duce la o creştere a procentului de fosfor în aceste depozite. Datele din tabela 4 confirmă acest lucru.

Tabela 4

ÎNFLUENŢA CONCENTRAŢIEI H_3PO_3 ASUPRA CARACTERULUI DEPOZITULUI ŞI CONŢINUTULUI DE FOSFOR AL ALIAJELOR DE Ni—P

Nr. crt.	Concentraţia H_3PO_3 g/l	Compoziţia depozitului		Caracterul depozitului
		Ni %	P %	
1	1,33	98,9	1,1	mat
2	10	97,8	2,2	lucios
3	25	87,1	12,3	foarte lucios
4	40	88	12	foarte lucios
5	50	67	33	concreşteri negre

S-au menţinut constante :

Temperatura	90°C
Densitatea de curent	30 A/dm^2

Este de remarcat că băile proaspete dau în general depozite pe care apar concreşteri negre cu un caracter buretos. Aceste concreşteri sînt formate probabil dintr-un compus de nichel şi fosfor bogat în fosfor, deoarece prezenţa lor în depozite provoacă ridicarea procentului de fosfor. Cu creşterea timpului de electroliză, băile sînt tot mai puţin înclinate spre formarea acestor concreşteri. Ridicarea prea mare a concentraţiei în H_3PO_3 este neindicată tocmai din acest motiv.

Cele mai bune depozite sub aspectul luciului se obţin pentru concentraţia de 40 g/l H_3PO_3. Depozitele optime au un procent de fosfor situat între 10—12 %. Un procent mai mic scade din intensitatea luciului, în timp ce procentele mai mari sînt caracteristice depozitelor cu concreşteri negre, buretoase. Grosimea straturilor este mare, putînd depăşi 100 microni.

Randamentul de curent la depunerea electrolitică a aliajelor de Ni—P

Datorită concentrației ridicate în ioni de hidrogen, este de așteptat ca depunerea aliajului să se facă în condițiile unui randament foarte scăzut de curent, din cauza degajării energice de hidrogen. Degajarea de hidrogen este accentuată și de influența favorabilă a densităților de curent foarte mari. Ca exemplu se calculează randamentul de curent pentru unul dintre depozitele optime (nr. 5 din tab. 1).

Electroliza a fost condusă timp de o oră la densitatea de curent de 40 A/dm² (curent total = 2 A). S-au obținut 0,2266 g aliaj Ni—P, din care 0,2030 g Ni și 0,0236 g P. Evident nichelul se depune după reacția:

$$Ni^{2+} + 2 \times 26{,}8 \text{ Ah} = Ni$$

Pentru fosfor s-a făcut ipoteza arbitrară că depunerea s-ar face după reacția:

$$P^{3+} + 3 \times 26{,}8 \text{ Ah} = P$$

Această reacție trebuie înțeleasă în sensul necesarului teoretic de curent pentru a reduce fosforul de la P^{3+} la P elementar și nu în sensul mecanismului de depunere electrochimică a fosforului.

În aceste condiții, curentul teoretic necesar este — ținînd seama de greutatea atomică a Ni = 58,7 g/mol, P = 31 g/l:

$$\frac{0{,}203 \times 26{,}8 \times 2}{58{,}7} + \frac{0{,}0236 \times 26{,}8 \times 3}{31} = 0{,}186 + 0{,}612 =$$

$$= 0{,}2472 \text{ Ah}$$

Consumul practic fiind de 2 Ah, randamentul de curent este egal cu:

$$R\% = \frac{0{,}2472}{2} \times 100 \cong 12{,}4\%.$$

Această valoare arată că aliajele de nichel-fosfor se depun cu randamente foarte scăzute de curent, care amintesc de depunerea cromului. În electroliții proaspeți, randamentele de curent sînt și mai scăzute. Este evident că acest dezavantaj, ca și în cazul cromului, datorită calităților excepționale ale depozitelor de Ni—P, nu poate constitui un impediment în aplicarea practică a procesului. După cum se știe, în galvanostegie, importanța primordială o are calitatea depozitului, pe cînd consumul de curent are o importanță secundară.

Cercetări microfotografice

Aliajele de nichel-fosfor diferă sub multe aspecte de celelalte depozite catodice obișnuite. O parte dintre particularitățile lor pot fi puse în evidență prin studierea la microscopul metalografic.

Cea mai frecventă caracteristică la formarea acestor depozite este apariția unor concrețeri negre, spongioase, cu un conținut mare de fosfor. Microfotografia unui depozit care are astfel de concrețeri este reprezentată în figura 2.

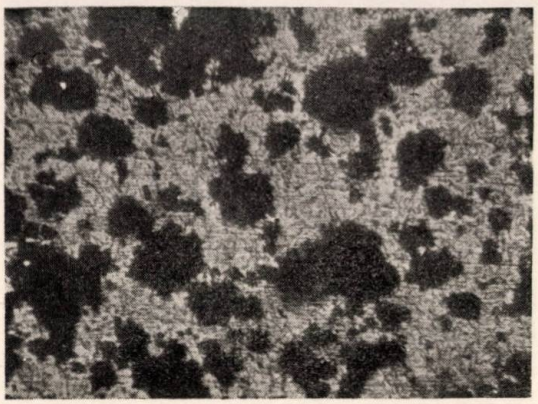


Fig. 2. Depozit de Ni — P cu concrețeri negre, spongioase, bogat în fosfor, obținut dintr-un electrolit cu 50 g/l H_3PO_3 la 20 A/dm². Mărire 80 ×.

Aceste concrețeri sînt favorizate de densitățile scăzute de curent, de conținutul ridicat în H_3PO_3 și apar de preferință în băile proaspete, Evitarea lor se poate face prin ridicarea densității de curent și prelucrarea băii de electroliză. Creșterea *p*H-ului este unul dintre factorii care favorizează cel mai mult depunerea acestor concrețeri. La *p*H = 1,5, indicat în literatură, aliajul se depune în întregime în această formă. O altă formă de apariție a acestui fel de depunere este aceea ilustrată de figura 3. Aici faza de

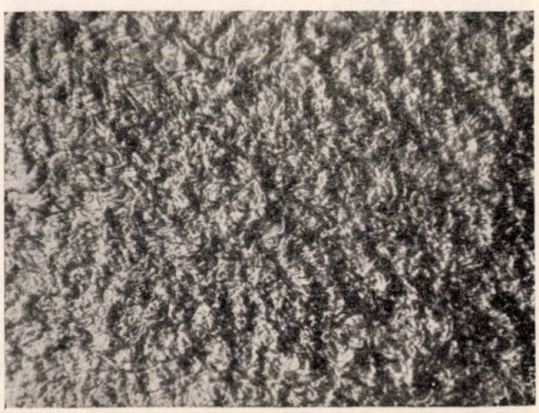


Fig. 3. Depozit de Ni — P cu concrețeri negre, spongioase, bogate în fosfor, obținut dintr-un electrolit cu 50 g/l H_3PO_3 la 20 A/dm². Mărire 80 ×.

culoare închisă este înglobată în masa depozitului.

Altă particularitate a depozitelor de Ni—P este tendința de formare la marginile catozilor a unor depuneri sferice, formate de obicei dintr-un depozit metalic extrem de lucios. (fig. 4 și 5).

Defectele de acest fel sînt favorizate de densitățile de curent ridicate și aciditatea prea mare

a electrolitului; înlăturarea lor se face evident, prin evitarea condițiilor enumerate.

Fig. 4. Depozit de Ni—P cu depuneri sferice, obținut dintr-un electrolit cu 50 g/l H_3PO_3 la 80 A/dm². Mărire 80 ×.

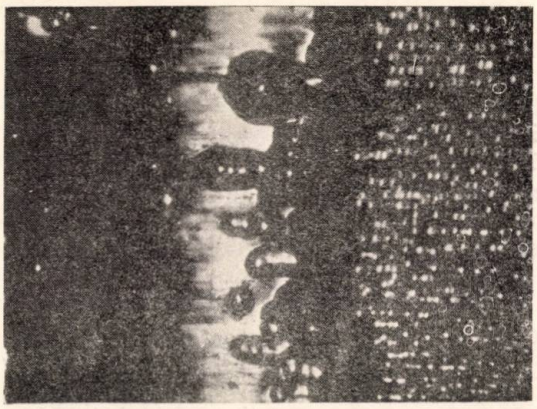


Fig. 5. Depozit de Ni—P cu depuneri sferice, obținut dintr-un electrolit cu 50 g/l H_3PO_3 la 80 A/dm². Mărire 80 ×.

Fig. 6. Depozite disperse obținute dintr-un electrolit cu 50 gl H_3PO_3 la densități de curent foarte ridicate (140—160 A/dm²). Mărire 80 ×.

La densități de curent extrem de ridicate apar depuneri spongioase de alt tip, în care încep să se evidențieze direcțiile de creștere determinate (fig. 6). Densitățile de curent mici, de 5 — 10

Fig. 7. Aliaj de Ni — P obținut dintr-un electrolit cu 1,33 g/l H_3PO_3 la 20 A/dm². Mărire 80 ×.

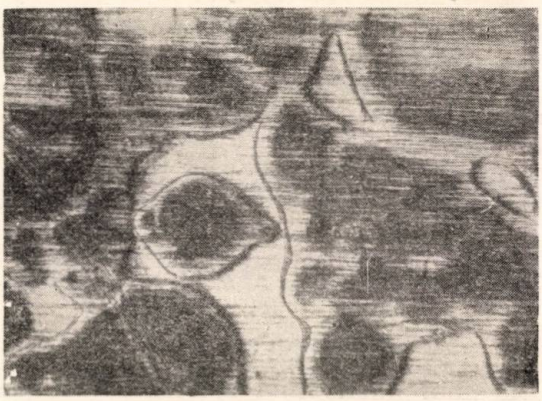


Fig. 8. Aliaj de Ni—P obținut dintr-un electrolit cu 1,33 g/l H_3PO_3 la 5 A/dm². Mărire 80 ×.

A/dm² și concentrațiile scăzute de acid fosforos (1,33 g/l) favorizează depunerea unor aliaje neuniforme de Ni—P. În figurile 7 și 8 sînt reprezentate microfotografiile unor astfel de aliaje, din care rezultă structura complexă a depunerii.

Ar fi interesant să se determine structura fazelor componente, fapt care ar permite o apreciere a însușirilor acestor depozite.

Un fapt de remarcat la aliajele electrolitice de Ni—P cu proprietăți de luciu deosebite, este existența tensiunilor interne foarte ridicate.

Figura 9 arată că uneori, chiar atunci cînd sînt privite cu ochiul liber depozitele par fără defecte, ele pot prezenta fisuri numeroase din cauza tensiunilor interne exagerate care duc la plesnirea aliajului.

Aceste fisuri sînt dăunătoare, deoarece reduc acțiunea protectoare a depozitului. În majoritatea cazurilor, depozitele posedă o aderență foarte bună și exfolierea este nulă cu toate că valoarea tensiunilor interne este foarte ridicată.

Numai depozitele fisurate, extrem de groase, prezintă uneori porțiuni exfoliate.

Posibilitatea formării defectelor enumerate arată că obținerea aliajelor de Ni—P de calitate bună este un proces electrochimic complex.

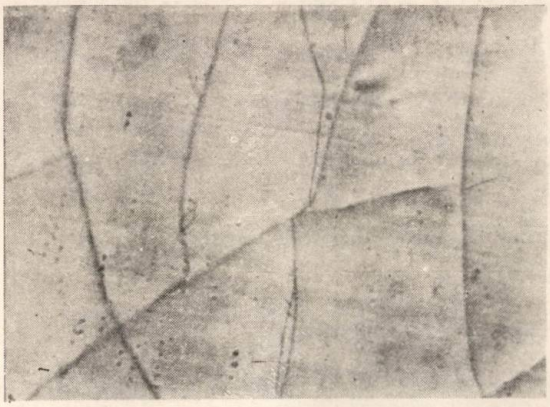


Fig. 9. Aliaje de Ni—P obținute dintr-un electrolit cu 50 g/l H_3PO_3 la 20 A/dm². Mărire 80 ×.

Concluzii

1. Aliajele de Ni—P se pot obține din electrolitul de compoziția:

$NiSo_4 . 7\ H_2O$	150 g/l
$NiCl_2 . 6\ H_2O$	50 g/l
H_3PO_4	50 g/l
H_3PO_3	1—50 g/l

Condițiile de lucru sînt următoarele:

Temperatura	90°C
Densitatea de curent	10—60 A/dm²

2. Conținutul de fosfor în aliaj crește cu scăderea densității de curent, cu scăderea concentrației ionilor de hidrogen și cu ridicarea conținutului de H_3PO_3 în electrolit.

3. Randamentele de curent la depunerea aliajelor Ni—P sînt scăzute; în medie 12 %.

4. Defectele caracteristice care apar la depunerea electrolitică a aliajelor Ni—P sînt:

a) concrețteri negre, spongioase, cu un conținut mare de fosfor, favorizate de creșterea *p*H-ului, scăderea densității de curent și concentrațiile ridicate de H_3PO_3; *b*) concrețteri sferice aglomerate la marginile electrozilor, favorizate de densitățile ridicate de curent și de concentrațiile prea mari în ioni de hidrogen.

5. Depunerile electrolitice de Ni—P din băi cu un conținut mic de H_3PO_3 și obținute la densități mici de curent pot prezenta o structură complexă (neomogenă), în care fazele componente diferite sînt repartizate alternativ pe suprafața electrodului.

Aducem călduroase mulțumiri tov. ing. Wohl Andrei de la Institutul ICECHIM pentru ajutorul prețios ce ni l-a acordat, oferindu-ne cantități însemnate de acid fosforos pur.

Bibliografie

1. Kadaner L. I., *Noveișie dostijenia galvanostegii*, Harcov, 1951, pag. 207—210.
2. Brenner A., Couch D. și Williams E., *Plating* 2, 161, 1950.
3. * * *, *Metal Finishing*, 7, 65, 1950.
4. Pfanhauser, *Galvanotechnik*, Leipzig, 1941,
5. Atanasiu I., Blum L., Căluşaru A., *Buletin Ştiinţific* (secțiunea de științe matematice și fizice) Acad. R.P.R., Tom. V, nr. 2, 305, 1953.

UN NOU PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA BIOXIDULUI DE CARBON PENTRU INDUSTRIA SODEI

Ing. I. Peteu

Principala materie primă în procedeul amoniacal de fabricare a sodei este bioxidul de carbon. Importanța acestei materii prime nu constă numai în faptul că ea constituie materia ce reprezintă însăși structura produsului primit, ci pentru că se utilizează într-o cantitate foarte mare și mai ales pentru faptul că se vehiculează într-o cantitate și mai mare.

Pentru o tonă de sodă sînt necesare 415 kg bioxid de carbon 100 % sau 211 m³ sau 528 m³ bioxid de carbon de 40 %. În ceea ce privește însă circulația de bioxid de carbon aceasta se ridică la 868 m³ gaz cu 40 % CO_2 și 532 m³ gaz cu 70 % CO_2 (266 m³ gaz cu 100 % și 266 m³ gaz cu 40 % CO_2) la fiecare tonă de sodă.

Din aceste cîteva cifre se observă ce mare importanță are prețul de revenire al acestei materii prime în componența prețului de cost al sodei și ce rol mare joacă în economicitatea și în buna desfășurare a procesului de fabricație concentrația bioxidului de carbon.

Față de situația că se cer 1 134 m³ gaz cu 40 % CO_2 este absolut necesar ca arderea calcarului să se facă cu cocs pentru că această materie primă este singura care în componența ei are numai carbon, prin a cărui ardere cu aer se obține CO_2 și minimul de gaz inert azot ca însoțitor, obținîndu-se în felul acesta maximul de concentrație în CO_2.

Realizarea acestui deziderat este posibilă numai dacă cuptorul lucrează cu randamentul termic maxim realizabil, o îmbunătățire a concentrației în CO_2 a gazului nu se poate obține decît numai dacă se reduc pierderile de căldură și deci dacă se reduce consumul de combustibil.

În nenumărate rînduri s-a pus problema înlocuirii cocsului, material deficitar și scump, prin gaz metan, material ieftin și în cantități suficiente. Studiile și încercările, ce s-au făcut, au arătat că obținerea varului nu constituie o problemă, dar că nu se poate obține un gaz cu o concentrație în bioxid de carbon care să corespundă cerințelor procesului tehnologic pentru fabricarea sodei [1] [2].

Într-un studiu teoretic s-a reluat această problemă și s-a arătat ce ar trebui făcut pentru ca arzînd calcar cu gaz metan să se obțină totuși gaze bogate în CO_2 [3]. Concluziile acestui studiu arată că trebuie intervenit asupra construcției cuptorului de var cu scopul de a-i ridica randamentul tehnic și mai ales pentru a face posibil un aport de căldură din afară, care pe de o parte să acopere pierderile prin radiație fără a interveni și procesul de descompunere al calcarului prin balastul de azot, iar pe de altă parte să introducă în sistem (dacă este posibil) un minimum de căldură.

Articolul de față caută să aducă elemente noi care să facă posibilă obținerea gazelor bogate în CO_2 fără modificări principiale la construcția cuptoarelor de var, utilizînd în același timp drept combustibil gazul metan. Arderea gazului metan se face după relația:

$$16\ kg CH_4 + \overbrace{278\ kg\ aer}^{(64\ kg\ O_2 + 214\ kg\ N_2)} = 44\ kg\ CO_2 + \overbrace{36\ kg\ apă}^{(condensează)} + 214\ kg\ N_2$$

Față de relația de ardere a varului:

$$12\ kg\ C + \overbrace{139\ kg\ aer}^{(32\ kg\ O_2 + 107\ kg\ N_2)} = 44\ kg\ CO_2 + 107\ kg\ N_2$$

înseamnă că la arderea gazului metan, aportul de azot ce însoțește oxigenul din aer este dublu, ceea ce duce la o diluare a bioxidului de carbon. Pentru a se obține gaze bogate în CO_2, cu un conținut de minimum 40 % este necesar ca arderea să se facă cu aer îmbogățit cu cel puțin, cantitatea de oxigen necesară arderii hidrogenului din molecula de metan.

În cele ce urmează vom arăta care sînt avantajele combustiunei cu aer îmbogățit cu oxigen și dacă din punct de vedere economic această soluție este sau nu acceptabilă.

Ideea de a utiliza la combustiune aer îmbogățit în oxigen, nu este nouă. Ea a devenit realizabilă, însă numai în ultima vreme, după ce a fost posibil să se construiască instalații mari pentru obținerea oxigenului.

Ca să exemplificăm, dăm în prețuri (1946) costul instalațiilor producînd 95 % O_2.

Tabela 1

Capacitatea m^3	Creșterea capacității %	Investiții în comparație cu inst. de 3 350 m^3 %	Investiții la $Nm^3/O/h$	kWh/Nm^3/O	Prețul pe Nm^3/O în comparație cu unitatea de 3 350 m^3
3 350	0	100	1	0,55	1
6 700	200	140	0,723	0,54	0,760
10 000	300	162	0,626	0,53	0,677
12 500	373	221	0,590	0,527	0,562
28 000	835	379	0,450	0,52	0,531

Datele de mai sus trebuie socotite valabile pentru scopul pe care îl urmărim și corecte ca ordin de mărime. Ele prezintă imaginea economică a unei instalații pentru obținerea oxigenului cu o puritate de 95 % O_2.

Dacă se urmărește obținerea oxigenului cu 80 % puritate sau mai mică, cheltuielile de investiții sînt mai mici și în același timp scad cheltuielile cu energia și costurile de producție. Consumul teoretic de energie, fără pierderi pentru oxigen 100 % este de circa 0,07 kWh/m^3; practic și pentru oxigen cu o puritate de 80 % O_2 se poate socoti același consum.

Economicitatea ideii de a utiliza combustiunea cu aer îmbogățit cu oxigen este mai accentuată acolo unde cheltuielile pentru instalația de oxigen sînt mai reduse decît cheltuielile pentru reconstruirea sau adăugarea de cuptoare.

Aerul atmosferic conține circa 20,9 volume oxigen și 79,1 volume azot, așa că gazele de ardere pe lîngă bioxid de carbon și vapori de apă mai conțin și tot azotul aerului utilizat la ardere.

Conținutul caloric al acestui balast de azot în gazele de ardere reprezintă o pierdere și în afară de aceasta, prin faptul că se mărește volumul de gaz raportat la unitatea în greutate de combustiune, temperatura flăcării este coborîtă și raportul schimbului de căldură între curentul de gaz și materialul de ars este schimbat.

Un calcul comparativ simplu ne va arăta influența azotului din aer asupra cantității de gaz de ardere și a conținutului său caloric la arderea unei molecule de carbon (C) și de hidrogen (H_2).

Comparația se face la arderea cu cantitatea teoretică de aer și oxigen pur

1. $C + O_2 = CO_2$
2. $H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O$

Căldura de ardere a 1 kg C . . . . = 7 960 kcal
Căldura de ardere a 1 kg H_2 . . . = 29 070 kcal

Arderea cu aer

$$12\ kg\ C + 22{,}4\ Nm^3O_2 + \frac{79}{21} \times 22{,}4\ Nm^3\ N_2$$

$$22{,}4\ Nm^3\ CO_2 + 84{,}4\ Nm^3\ N_2 \quad . \ . \ . = 106{,}8\ Nm^3$$

$$2\ kg\ H_2 + 11{,}2\ Nm^3\ O_2 + \frac{79}{21} \times 22{,}4\ Nm^3\ N_2$$

$$22{,}4\ Nm^3\ CO_2 + 42{,}2\ Nm^3\ N_2 \quad . \ . \ . = 64{,}6\ Nm^3$$

Arderea cu oxigen

$$12\ kg\ C + 22{,}4\ Nm^3\ O_2 \quad . \ . \ . \ . = 22{,}4\ Nm^3CO_2$$
$$2\ kg\ H_2 + 11{,}2\ Nm^3\ O_2 \quad . \ . \ . \ . = 22{,}4\ Nm^3H_2O$$

Conținutul caloric al gazelor de ardere.

Arderea cu aer

$$\frac{12 \times 7\,960}{106{,}8} = \frac{95\,520}{106{,}8} = 894\ kcal/Nm^3$$

$$\frac{2 \times 29\,070}{64{,}6} = \frac{58\,140}{64{,}46} = 900\ kcal/Nm^3$$

Arderea cu oxigen

$$\frac{95\,520}{22{,}4} = 4\,264\ kcal/Nm^3$$

$$\frac{58\,140}{22{,}4} = 2\,600\ kcal/Nm^3$$

În cazul arderii gazului metan:

Cu aer:

$$12\ kg\ C + 22{,}4\ Nm^3O_2 + \frac{79}{21} \times 22{,}4\ Nm^3N_2$$

$$22{,}4\ Nm^3O_2 + 84{,}4\ Nm^3N_2 \ldots = 106{,}8\ Nm^3$$

$$4\ kg\ H + 11{,}2\ Nm^3O_2 + \frac{79}{21} \times 22{,}4\ Nm^3\ N_2 =$$

$$= 44{,}8\ Nm^3 + 84{,}4\ Nm^3N_2 \ldots\ldots = \frac{129,2\ Nm^3}{236{,}0\ Nm^3}$$

Cu oxigen:

$$12\ kg\ C + 22{,}4\ Nm^3O_2 \ldots\ldots = 22{,}4\ Nm^3CO_2$$
$$4\ kg\ H + 11{,}2\ Nm^3O_2 \ldots\ldots = \frac{44{,}8\ Nm^3H_2O}{67{,}2\ Nm^3}$$

Diferența dintre arderea cu aer față de arderea cu oxigen este evidentă, prin calculele de mai sus.

Interesant este și faptul că conținutul de căldură la m^3 gaze de ardere, în cazul arderii cu aer a carbonului și hidrogenului este aproape același, pe cîtă vreme la arderea cu oxigen, concentrația de căldură la carbon este aproape dublu de mare ca la hidrogen.

În cele mai multe cazuri, desigur că nu va fi indicat să se lucreze cu oxigen curat, ci va trebui să se recurgă numai la o ridicare substanțială a concentrației în oxigen pentru a se obține condiții tehnice uzinale și din punct de vedere caloric, mai bune.

Prin micșorarea balastului de azot în aerul de combustiune, deci la concentrații în O_2 mai mari decît în aerul normal, se poate conta în general pe următoarele urmări la procesul de ardere:

La volumul redus al gazelor de ardere se pot realiza temperaturi ale flăcării mai mari, pierderile prin conținutul caloric al gazelor de ardere devin mai mici, arderea combustibilului va fi mai completă decît la aer normal, se mărește viteza de ardere a combustibilului și implicit și viteza reacțiilor chimice. Toate acestea duc la mărirea capacității specifice de producție a dispozitivului de ardere.

Prin flacăra cu o temperatură mai mare şi prin conţinutul mărit de bioxid de carbon în gazele de ardere, transferul de căldură între curentul de gaz şi materialul supus arderii nu se schimbă prea mult. Schimbul de căldură prin radiaţie devine simţitor mai mare decît în condiţii normale. Radiaţia de căldură pe de o parte depinde de temperatură, pe de altă parte de concentraţia în bioxid de carbon şi vapori de apă a gazelor de ardere. CO_2 şi H_2O sînt faţă de O_2, N_2 şi CO gaze selectiv radiatoare de căldură, calitate prin care se explică preponderenţa radiaţiei de căldură faţă de transferul de căldură prin convecţie.

Deoarece la arderea cu aer îmbogăţit cu oxigen domneşte o atmosferă oxidantă mai puternică, concentraţia în bioxid de carbon este mai mare, iar la transferul de căldură se manifestă o capacitate mai intensivă de radiaţie a gazelor.

Căptuşala refractară a cuptoarelor la o funcţionare cu oxigen nu arată o uzură mai pronunţată decît la aer. Chiar şi la o funcţionare de mai multe luni.

Deoarece temperaturile ce se pot atinge prin utilizarea oxigenului de 90, respectiv 100 % sînt prea mari, este preferabil să se lucreze cu aer îmbogăţit cu oxigen în proporţie mai redusă. La adăugarea unei cantităţi anumite de bioxid de carbon la oxigen, se obţine o reglare a temperaturii şi repartiţie mai bună a căldurii.

Arderea varului cu aer îmbogăţit în oxigen în cuptorul vertical cu extracţie mecanică

Arderea calcarului are loc într-un cuptor cilindric vertical înalt de 18,5 m, cu diametrul 4,5, căptuşit cu cărămidă refractară.

Materialul ce se arde este calcar cu granulaţii 80—100 mm, cu circa 3 % umiditate.

Încărcătura coboară cu o viteză mijlocie de 13 cm/m în curent contrar cu gazele de ardere, respectiv cu aerul de ardere, insuflat, pînă la extracţia sub formă de var ars.

Cele trei zone în care are loc schimbul de căldură sînt zonele de preîncălzire, ardere şi răcire.

În cazul arderii calcarului cu combustibil solid, în zona de preîncălzire se evaporă apa legată mecanic şi chimic, iar materialul din cuptor este încălzit pînă la aprinderea combustibilului ce se află sub formă de praf şi bucăţi mai mărunte.

După aprinderea combustibilului, materialul trece prin zona de ardere. Aci arde combustibilul cu ajutorul aerului preîncălzit transformîndu-se în bioxid de carbon şi vapori de apă.

Parţial se formează, ca urmare a reacţiei secundare, între carbon şi bioxid de carbon, şi oxid de carbon. Necesarul de căldură pentru procesul de ardere este acoperit prin arderea fără flacără a combustibilului. Tot aici are loc şi descompunerea carbonaţilor în oxid şi bioxid de carbon.

În zona de răcire are loc răcirea materialului, de la circa 1 150°C la 80°C, la ieşirea din cuptor, cu care ocazie se preîncălzeşte aerul de combustiune cu cantitatea de căldură preluată de la varul ars.

Aceşti trei schimbători de căldură constituie întregul cuptor şi ei determină înălţimea cuptorului, care poate să asigure evacuarea la o temperatură minimală, atît a gazelor de ardere, cît şi a varului.

Schimbul de căldură dintre materialul solid şi cel gazos are loc proporţional cu suprafaţa materialului solid spălată de curentul de gaze.

Deoarece cuptorul de var este un schimbător de căldură, mărimea relativă a suprafeţei la unitatea în greutate a materialului de prelucrat este de cea mai mare importanţă pentru desfăşurarea întregului proces de ardere.

Dacă socotim umplutura cuptorului ca o încărcătură de sfere cu un anumit diametru, printr-un calcul simplu se găseşte că suprafaţa totală a sferelor în unitatea de volum ocupat este invers proporţională cu raza unei sfere. Cu alte cuvinte, cu cît diametrul mijlociu al bulgărilor de calcar este mai mic, cu atît mai bun va fi transferul de căldură. Înălţimea fiecărei zone în parte va fi mai mică, la bulgării mici, şi deci, şi înălţimea utilă a cuptorului va fi mai redusă.

Viteza de ardere, şi prin aceasta capacitatea de ardere, este determinată de cantitatea de aer pompată în unitatea de timp.

Capacitatea cuptorului s-ar putea mări peste cifrele cunoscute pînă azi ca maximale, dacă odată cu creşterea cantităţii de aer de combustiune insuflat, presiunea care creşte după o relaţie cuadratică, nu ar pune o limită. Deoarece numai 21 părţi din volumul de aer de combustiune iau parte la ardere, sub formă de oxigen, devine clar că balastul de azot în aerul insuflat este cel care împiedică creşterea capacităţii dispozitivului de ardere.

Prin îmbogăţirea în oxigen se schimbă cantităţile de aer de combustiune necesare, de gaze de ardere produse şi de combustibil necesar, cît şi compoziţia gazelor de ardere.

Din bilanţ se poate observa că în ceea ce priveşte cantitatea de aer de combustiune pe unitatea de material ars, acesta scade în cazul unui aer îmbogăţit cu oxigen , fapt care face ca pentru aceeaşi productivitate a cuptorului să scadă presiunea şi necesarul de energie al compresorului.

Răcirea varului ars devine mai puţin eficace şi dimpotrivă, transferul de căldură în zonele de ardere şi preîncălzire mai eficace, deoarece concentraţia în bioxidul de carbon şi vaporii de apă este mai mare ca atunci cînd s-ar utiliza aer normal ca aer de combustiune.

Transferul de căldură, odată cu creşterea radiaţiei, se îmbunătăţeşte. Căldura specifică a gazelor de ardere este mai mare, iar cantitatea mai mică a acestora la aceeaşi înălţime a zonei de preîncălzire, face ca ele să părăsească cuptorul cu o temperatură mai mică şi un conţinut mai mic de căldură.

Tabela 2

BILANŢUL TERMIC ÎN CELE DOUĂ IPOTEZE

	Combustiunea	
	aer normal kcal	aer îmbogăţit kcal
Pentru descompunere $CaCO_3$	4 454 000	4 454 000
Pentru arderea $MgCO_3$	6 200	6 200
Pentru încălzirea şi evaporarea apei din calcar	4 000	4 000
Pierderi cu gazele evacuate	1 075 400	425 100
Pierderi cu varul	94 000	94 000
Pierderi prin radiaţie	1 477 700	913 200
	7 111 300	5 896 500
Temperatura gazelor de ardere	260°C	133°C
Temperatura varului	80°C	80°C
Conţinutul în CO_2 al gazelor	33 %	44 %
Necesarul de căldură în kcal/kg var este de	1 140	940
Cantitatea de aer pompată exprimată în Nm^3/min	190	70

Deoarece odată cu conţinutul în oxigen în aerul de combustiune productivitatea cuptorului creşte, scad pierderile de căldură prin radiaţie şi convecţie.

Prin adăugarea de oxigen la aerul de combustiune se poate arde mai mult combustibil în unitatea de timp şi prin aceasta creşte productivitatea cuptorului.

Teoretic, ar trebui ca pentru fiecare procent în volume peste cel normal, adică peste 20,9 % O_2 în aerul atmosferic să se obţină o creştere a producţiei cu $1/20{,}9 \times 100 = 4{,}8$ %, dacă consumul de combustibil rămîne acelaşi. Deoarece însă necesarul de combustibil scade, productivitatea posibilă este mai mare.

Ca urmare a căderii apreciabile a temperaturii gazelor de eşapare la aceeaşi încărcare a cuptorului, în aceleaşi condiţii de lucru şi la aceeaşi poziţie a zonei de ardere, conţinutul caloric al gazelor de eşapament este în realitate mai mic decît a rezultat din calcul.

Prin îmbogăţirea în oxigen a aerului scad cantităţile de aer de combustiune şi gaze de ardere pentru o capacitate de producţie şi un necesar de căldură anumit. Ca urmare,

Tabela 3

PENTRU O ARDERE COMPLETĂ 1 : 1

	Aer normal de combustiune			Aer îmbogăţit cu 8,1% oxigen		
	Gaze de ardere pt. 1 m³ gaz metan în N m³	Gaz metan pentru 1 kg var m³	Gaze de ardere pentru kg var N m³	Gaze de ardere pt. 1 m³ gaz metan N m³	Gaz metan pentru 1 kg var m³	Gaze de ardere pentru 1 kg var N m³
CO_2P	3,765	0,0993	0,373	3,765	0,0824	0,310
CO_2G	1,391	—	0,139	2,142	—	0,176
N_2	10,523	—	1,046	7,389	—	0,608
Total gaze uscate	15,679	—	1,558	13,286	—	1,094
H_2O G	2,250	—	0,226	2,250	—	0,226
H_2O P	0,010	—	0,001	0,010	—	0,001
Total gaze umede	17,939	—	1,785	15,546	—	1,321
Conţinutul în oxigen al aerului de combustie				20,9 %		29,0 %
m³ aer combustiune / m³ gaz metan				9,52		7,65
m³ aer de combustiune / kg var				1,70		1,14
Conţinutul caloric al gazelor de eşapare kcal/Nm³				166,2		70,8
Căldura specifică a gazelor de eşapare în kcal /Nm³				0,357		0,374

presiunea aerului de combustiune este mai mică şi implicit scade şi consumul de energie la ventilator.

Prin eliminarea parţială a azotului din aerul de combustiune, respectiv din gazele de ardere, prin îmbogăţirea în oxigen a aerului ce se insuflă în cuptor, precum şi urmare a necesarului redus de căldură, conţinutul de bioxid de carbon şi vapori de apă în gazele de eşapare creşte simţitor.

Ca să se poată utiliza avantajele unui aer de combustiune cu un conţinut în oxigen mai ridicat ca 30 % O_2, ar trebui găsită o cale nouă pentru îmbunătăţirea acţiunii schimbului de căldură între combustibil şi oxigen. Cea mai bună propunere este să se îmbunătăţească reacţia de ardere şi schimbul de căldură în spaţiul de ardere, prin aceea ca şi restul de azot care mai rămîne după îmbogăţirea cu oxigen să se înlocuiască printr-un gaz care poate reacţiona.

Drept gaz ce poate reacţiona ne stă la dispoziţie în gazele de ardere, bioxid de carbon în cantităţi mari.

La concentraţii relativ mari în aerul de combustiune şi la viteza foarte mare de difuziune a gazelor în spaţiul de ardere la 1 400=1 500°C, se poate presupune că oxidul de carbon format după reacţia endotermă

$$C + CO_2 = 2\ CO$$

arde imediat, transformîndu-se în CO_2 cu oxigenul neutilizat. Prin această reacţie intermediară ar trebui să se realizeze o ardere completă a combustibilului şi s-ar permite utilizarea unui conţinut mai ridicat în oxigen în aerul insuflat decît este obişnuit în condiţii normale (fără adaosul de bioxid de carbon).

Adaosul de bioxid de carbon în locul amestecului de aer îmbogăţit cu oxigen acţionează prin intermediul reacţiei intermediare, ca factor regulator asupra temperaturii. În afară de aceasta, căldura specifică a aerului insuflat şi a gazelor de ardere creşte, fapt prin care schimbul de căldură dintre încărcătura cuptorului şi curentul de gaz se îmbunătăţeşte.

Prin concentraţia mărită de CO_2, transferul de căldură prin radiaţie nu creşte apreciabil numai în zonele de ardere, ci şi în zona de răcire a cuptorului, unde de altfel chiar şi la îmbogăţirea aerului nu este prezent în cantităţi apreciabile un gaz cu putere radiantă sau cu capacitate de a prelua radiaţiile.

Căldura varului poate fi utilizată la încălzirea aerului insuflat nu numai prin convecţie, ci şi prin radiaţie. Această situaţie creată prin răcirea defectuoasă a varului prin cantitatea micşorată de aer insuflat, este de cea mai mare importanţă.

Experienţele şi măsurătorile făcute au arătat justeţea procedeului. S-a reuşit ca prin utilizarea unui amestec gazos de oxigen şi bioxid de carbon în locul aerului îmbogăţit cu oxigen, să se obţină rezultate pozitive şi să se pună bazele unui nou procedeu de ardere.

Se prevede utilizarea oxigenului cu o concentraţie de 80 % O_2, la care să se adauge o treime din gazele de ardere. Pentru aceasta, partea superioară a cuptorului de var trebuie astfel construită, ca gazele ce se recirculă să poată fi aspirate fără infiltrare de aer fals.

Cantitatea de gaze aspirate conţine, la circa 150°C cota parte din cantitatea de vapori de apă ce se evaporă din materialul introdus în cuptor.

Această cantitate de apă trebuie să fie condensată în prealabil.

Dacă se iau ca unitate cifrele obţinute la combustiune cu aer normal, cele două metode în perspectivă, arderea cu aer îmbogăţit cu oxigen şi arderea cu amestec de gaze oxigen + bioxid de carbon, situaţia se prezintă astfel :

Obţinerea oxigenului

Oxigenul necesar procedeelor descrise mai sus se obţine cel mai economic într-o instalaţie industrială ce lucrează prin distilarea fracţionată a aerului.

A doua sursă de oxigen ce ar mai putea veni în discuţie este apa. Necesarul de energie pentru descompunerea electrolitică a apei este însă un multiplu al celui necesar pentru separarea azotului din aerul atmosferic. Ar putea veni în discuţie descompunerea electrolitică a apei, ca procedeu pentru fabricarea oxigenului, numai în cazul că s-ar dispune de curent electric foarte ieftin şi dacă ar exista perspective pentru utilizarea integrală a hidrogenului ce se obţine în acelaşi timp în volum dublu oxigenului.

Aerul atmosferic conţine, în afară de urme de gaze nobile, heliu, argon, cripton, neon, xenon şi alături de mici părţi de bioxid de carbon şi vapori de apă, 20,93 % oxigen şi 78,03 % azot. Activ în procesul de ardere este numai oxigenul.

Prin lichefierea aerului şi rectificare sîntem în măsură să separăm oxigenul de azot şi să obţinem ambele gaze cu puritatea pe care o dorim.

Deoarece aerul se lichefiază la —193°C, trebuie luate măsurile corespunzătoare pentru răcirea aerului la temperatura de lichefiere, mai înainte de separarea oxigenului şi azotului.

Separarea oxigenului se bazează pe diferenţa în punctele de fierbere a oxigenului şi azotului. Se evaporă aer lichid, se formează mai întîi vapori ce sînt mai bogaţi în azot decît lichidul iniţial. Lichidul care rămîne se îmbogăţeşte tot mai

Tabela 4

Compoziţia aerului de combustiune	20,9 % O_2 + 79,1 % N_2	30 % O_2 + 60 % N_2	40 % O_2 + 35 % CO_2 + 25 % N_2
Cantitatea de aer de combustiune	100 % Nm³/min	100 % N m³/min	100 % Nm³/min
Producţia cuptorului	100 %	120 %	230 %
Combustibil/kg var	100 %	73 %	69 %
Necesarul de căldură	100 %	73 %	69 %
Conţinutul în CO_2 al gazelor de ardere	33 %	44 %	82 %

mult şi mai mult în oxigen. Prin utilizarea rectificării se poate obţine separarea completă a oxigenului de azot.

Pentru dezvoltarea şi economicitatea procedeelor de ardere cu aer îmbogăţit cu oxigen, este de deosebită importanţă faptul că la instalaţii mari se poate obţine un oxigen ieftin, dacă în locul schimbătorului de căldură tubular se utilizează acumulatorul de frig.

Noul procedeu se poate utiliza numai dacă nu se pun oxigenului condiţii de puritate prea severe şi numai pentru instalaţii de mare capacitate, peste 500 m³/h.

Un dezavantaj al instalaţiei cu acumulator de frig îl constituie faptul că nu se poate obţine pentru oxigen decît o puritate de 40 — 98 %. Utilizarea acumulatorilor de frig prezintă o serie întreagă de avantaje :

— sînt prevăzuţi cu o umplutură avînd o suprafaţă foarte mare : 1 m³ are circa 1 000 m² suprafaţă de răcire ;

— schimbul de căldură chiar şi la viteze mici este foarte avantajos pentru gaze şi pierderile de presiune devin foarte mici ;

— drept material de confecţionare se utilizează tablă de oţel obişnuită, iar pentru umplutură spirale de aluminiu ;

— nu este necesară o purificare prealabilă a amestecului de gaze ;

— se pot utiliza şi procedee care lucrează cu presiuni mai mici, cu scopul de a economisi energie. Aceasta face posibil ca în loc de maşini cu piston să se poată utiliza şi turbine cu destindere sau turbocompresoare.

Pentru a nej putea de seama de posibilităţile de utilizare a aerului îmbogăţit cu oxigen, în procesele de ardere, hotărîtor este preţul oxigenului. Consumul de energie pentru fabricarea oxigenului este însemnat, după cum se poate vedea din cifrele ce urmează. Preţul real al oxigenului depinde în special de preţul curentului electric.

Tabela 5

Puritatea amestecului	Necesarul de energie la m³ amestec	Necesarul de energie la m³ amestec oxigen pur 100%	La fiecare m³ amestec cu oxigen trebuie îndepărtati N_2 m³ din aer	Necesarul de energie la m³ de azot separat
% O_2	kWh/m³	kWh/m³	m³/m³	kWh/m³
40	0,09	0,22	0,92	0,095
60	0,19	0,315	1,87	0,10
80	0,31	0,39	2,83	0,11
90	0,38	0,425	3,31	0,115
98	0,445	0,455	3,69	0,12
Comparaţia cu instalaţia cu schimbător de căldură tubular				
98	0,65	0,665	3,69	0,175
99,7	0,73	0,73	3,77	0,195

Costul energiei electrice la m³ amestec îmbogăţit în oxigen ar fi deci, luînd preţul curentului electric de 0,15 — 0,175 — 0,30 — 0,225 — 0,25 lei /kWh — următorul :

Tabela 6

% O_2	0,15	0,175	0,20	0,225	0,250	lei/kWh
40	0,0135	0,0157	0,0180	0,0203	0,0225	lei/m³
60	0,0285	0,0333	0,0380	0,0428	0,0475	,,
80	0,0465	0,0542	0,0620	0,0697	0,0775	,,
90	0,0570	0,0565	0,0760	0,0855	0,0950	,,
98	0,0668	0,0779	0,0890	0,1001	0,1113	,,

Costul de investiţii pentru o instalaţie ce produce orar 2 500 m³ oxigen cu 80 % puritate, se ridică la circa 4 700 mii lei, din care circa 2,000 mii lei fundaţii, clădiri şi aparate auxiliare şi 2,700 mii lei aparatura pentru fabricarea oxigenului.

Preţul de cost al oxigenului

Costurile de investiţii vor fi de circa 4 700 000 lei, iar necesarul de curent pentru o producţie de 2 500 m³/h va fi de 2 500 × 0,31 = 780 kWh.

Pentru deservirea instalaţiei, sînt necesari doi muncitori (salariu orar 2,4 lei), materiale (sodă caustică, ulei mineral etc.), orar 3,20 lei, apă răcire 2 lei, pentru reparaţii 50 lei/h.

La o amortizare de 15 % asupra fondului investit (8 500 ore anuale de funcţionare) 4 700 000 : 8 500 = 553 ; 553 × 0,15 = 82,95 lei.

Costurile de producţie orare vor fi, pentru diferitele preţuri ale curentului electric, cele arătate în tabela următoare.

Tabela 7

Costul curentului electric	0,150	0,175	0,200	0,225	0,250
Energia electrică 780 kWh	117,00	136,5	156,0	175,5	195,0
Amortizare 15 %	82,95	82,95	82,95	82,95	82,95
Materiale, apă de răcire	3,20	3,20	3,20	3,20	3,20
Deservire 2 oameni	4,80	4,80	4,80	8,40	4,80
Reparaţii	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Costul de fabricaţie la 2 500 m³	257,95	277,45	296,95	316,45	335,95
Costul unui m³ oxigen 80 %	0,104	0,111	0,118	0,126	0,134

Din tabelă se observă că în componenţa preţului de cost energia electrică concură cu circa 41 — 58 %, iar amortizarea cu 24 — 32 %.

Preţul de revenire al oxigenului depinde de preţul de cost al curentului electric. Economicitatea procedeului de ardere cu aer îmbogăţit cu oxigen se impune atunci cînd avem un combustibil cu preţ ridicat şi mai ales în cazul cînd dispunem de curent ieftin.

În aceste condiţii se situează uzinele de produse sodice, la care cocsul — combustibil la arderea varului, are un preţ de cost foarte ridicat datorită transportului şi faptului că este material de import.

— Datorită faptului că uzina avînd centrală de termoficare are curent electric disponibil şi cu un preţ de revenire foarte avantajos.

— Datorită faptului că are la dispoziţie gaz metan, combustibil ideal şi ieftin ;

uzina, în loc de 85 kg cocs ce costă

$$85 \times 0{,}294 = 25 \text{ lei/t calcar}$$

va consuma

66 m³ gaz metan ce costă

$$66 \times 0{,}115 = 7{,}59 \text{ lei/t calcar}$$

şi 52 m³ oxigen de 80 %, ce costă în cazul cel mai dezavantajos

$$52 \times 0{,}134 = 6{,}97 \text{ lei t/calcar,}$$

adică

$$7{,}59 + 6{,}97 = 14{,}56 \text{ lei t/calcar.}$$

La un consum anual de 300 000 t/an calcar rezultă o economie de

$$10{,}44 \times 300\,000 = 3\,132\,000 \text{ lei.}$$

În afară de aceasta, rămîn disponibile pentru alte scopuri circa 30 000 t cocs anual, cu o valoare de 394 × 30 000 = = 8 820 000 lei.

În viitorul apropiat, cînd capacitatea de producţie a Uzinelor de Produse Sodice, va creşte şi va intra în funcţiune, şi Uzina de Sodă nr. 2, se vor economisi anual 7 047 000 lei şi devin disponibile 6 7500 t cocs, cu o valoare de 19 845 000 lei.

Economiile ce se pot realiza şi necesarul minimal în investiţii face ca propunerea să prezinte interes de a fi studiată şi aplicată.

Bibliografie

1. Peteu I., *Inlocuirea cocsului la arderea varului la fabricile de carbonat de sodiu, după procedeul „Solvay"*, Revista de Chimie 1951, nr. 7.

2. Peteu I., *Consumuri specifice în industria sodei* Revista de Chimie 1955, nr. 3.
3. Peteu I., *Principii pentru construirea unui cuptor de var încălzit cu gaz metan, care să producă gaze bogate în* CO_2, Revista de Chimie 1956, nr. 2.
4. Anselm, *Cuptorul cu cuvă*, Zement, Kalk, Gips 1953, octombrie, nr. 3, Sonderausgabe, partea I și II.
5. Anselm, *Calculul termic la cuptoarele de ars ciment, var magnezie și dolomită.* Radex Rundschau 1950, nr. 1 și nr. 3.
6. Anselm, *Economia de căldură la cuptoarele verticale de var.* Tonindustriezeitung und Keramische Rundschau 1950, pag. 57—61 și 84 - 89.
7. Heiligenstaed W., *Calcule termotehnice pentru cuptoarele industriale.*
8. Azbe V. , *Teoria și practica fabricării varului* Rock Products 1953, nr. 5 și 9.
9. Nordberg B., *Mai mult decît dublă producție de var* Rock Products 1954, nr. 7.
10. Norberg B., *Productivitatea dublă a cuptorului de var* Tonindustriezeitung 1955, pag. 148.
11. Eigen H., *Coborîrea pierderilor de CO la cuptoarele de var* Zement, Kalk, Gips 1954, pag. 474.
12. Eigen H., *Bazele teoretice ale cuptoarelor verticale de var încălzite cu cocs.*
13. Eigen H., *Economia de căldură a cuptorului vertical de var încălzit cu cocs* Radex Rundschau 1954, pag. 31.
14. Eigen H., *Arderea calcarului în bucățele mici în cuptoarele încălzite cu cocs*, Zement, Kalk, Gips 1955, nr. 11.
15. Eigen H., *Var dolomitic ars cu cocs cu exces mare de aer*, Tonindustriezeitung, 1955 nr. 21/22.
16. Eigen H., *Determinarea pierderilor de căldură reale la arderea varului*, Stahl und Eisen, 1949, pag. 158—161.
17. Eigen H., *Capacitatea de producție, consumul de cocs și supravegherea cuptoarelor verticale de var* Zement, Kalk, Gips 1954, pag. 251—262.
18. Eigen H. *Arderea completă a varului în zona de răcire a cuptorului vertical de var* Zement, Kalk, Gips, pag. 276—279, 1951.
19. Endell, *Arderea varului*, Tonindustriezeitung, 1950, pag. 18—20.
20. Praetorius E., *Recircularea gazelor de evacuare după procedeul Lutz*, Die Wärme, 1935, pag. 293.
21. *Cuptoare de var în S.U.A.*, Zement, Kalk Gips 1952, pag. 52
22. * * * *O inovație la cuptoarele verticale de var încălzite cu gaz* Zement, Kalk, Gips, 1948, pag. 116—117.
23. Fuchs, *Cuptoare moderne de var*, Zeitschrift für die Zuckerindustrie, 1951, pag. 86—89.
24. Favero, *Gazul metan în cuptoarele pentru fabricarea varului* II Calore, 1952, pag. 369—371.
25. Cunningham, *Bazele arderii pietrei de var* Industrial and Engineering Chemistry, 1928, pag. 170—174.
26. Furnas, *Industrial Engineering Chemistry*, 1931, pag. 534—538.
27. Haslam și Schmidt, *Industrial Engineering Chemistry* 1928, pag. 170—174.
28. Kite Roberts, *Chemical Engineering*, 1947, pag. 112—115.
29. Knibbs, *Cement and Lime Manufacture*, 1937, pag. pag. 4—11.
30. Smith și Adams, *Journal American Chemical Society*, 1954, pag. 1167—1184.

CONTRIBUȚII LA SISTEMATIZAREA PRODUȘILOR MACROMOLECULARI

NOTA I. NOȚIUNI FUNDAMENTALE, DEFINIȚII*)

Ing. Dan Const. C. Costescu

Produsele macromoleculare au apărut cu mult înainte ca această noțiune să existe. Din această cauză, fiecare clasă de produse, după proprietățile, respectiv domeniul de utilizare, a căpătat diferite denumiri : cauciucuri, fibre textile, rășini pentru lacuri etc. Această clasificare, care este și cea mai veche, nu definește un anumit material, deoarece același produs macromolecular poate fi folosit ca fibră, ca rășină pentru lacuri sau ca înlocuitor de cauciuc. Încercarea lui G. F. d'Alelio [4] de a defini categoriile de mai sus prin modulul de elasticitate și alungirea la rupere, nu poate justifica folosirea acestor clase într-o sistematizare.

În secolul trecut, o dată cu apariția celuloidului și a fibrelor de nitroceluloză, a apărut denumirea de fibre sau rășini artificiale. La începutul secolului nostru, o dată cu apariția poliesterilor pentru lacuri, a cauciucurilor sintetice și a rășinilor de tip bachelită, denumirea de artificial s-a transformat în sintetic, ajungînd astfel la al doilea criteriu de clasificare larg utilizat și anume în clasele care după nomenclatura modernă se numesc : produse macromoleculare naturale, naturale modificate și sintetice [5, 6, 7, 8]. Această clasificare a fost justificată într-o anumită perioadă, cînd produsele sintetice erau făcute pentru înlocuirea celor naturale cu constituție necunoscută, fiind socotite oarecum ca imitații ale acestora. Astăzi, cînd prin sinteză, s-au produs numeroase materiale care nu există în natură și cînd constituția produselor naturale este destul de bine cunoscută, ea nu mai are o justificare. De altfel, chiar în chimia organică [9, 10, 11, 12] nu se mai face deosebirea în ultimii ani între produsele naturale și cele sintetice. Această clasificare definește și mai puțin anumite produse decît prima.

O altă împărțire a produșilor macromoleculari sintetici în polimeri de adiție și polimeri de condensare, definește tot atît de puțin produsele. Astfel, se pot produce polimeri înalți cu structură de parafină prin polimerizare de adiție, cum ar fi diferitele tipuri de polietilenă, precum și prin reacții de condensare cum ar fi reacția dintre clorura de metilen și sodiu metalic sau din nitrometan. Aceasta a făcut ca V. V. Corșac să

*) Această lucrare a fost prezentată prima dată în cadrul cercului A.S.I.T.-ICECHIM, la 7 mai 1956. Între timp au fost comunicate notele II [1] și III [2], iar nota IV [3] a fost redactată. Textul prezent cuprinde un număr mai mare de definiții, care se supun pe această cale pentru eventuale sugestii, în vederea redactării STAS-ului pentru nomenclatură și definiții.

propună o nomenclatură bazată exclusiv pe structura merului [13], de exemplu, pentru toți produșii de mai sus se folosește denumirea de poli-(metilene). Dacă reacția de polimerizare nu poate servi drept criteriu de sistematizare, ea definește totuși anumite proprietăți caracteristice ale unui polimer care dispar în nomenclatura propusă de V. V. Corșac. Asupra acestei teme vom reveni.

După cum rezultă din cele arătate mai sus, nici unul din criteriile enumerate nu poate servi ca bază de sistematizare, cu atît mai mult cu cît lipsește noțiunea fundamentală care să cuprindă toate produsele ce trebuie sistematizate.

Deși Staudinger [16] a propus încă din anul 1922 denumirea de produs macromolecular, aceasta este folosită într-un număr destul de restrîns de cărți și reviste de strictă specialitate. R. Lepsius [14] consideră că această răspîndire redusă se datorește numelui complicat și încearcă să-l prescurteze prin „macrol" care însă este un termen artificial, care nu exprimă nimic. Mai justă este observația lui O. Leuchs [15] care arată că între produșii macromoleculari se cuprind și unele materiale care nu au aplicație în tehnică. Ne propunem să analizăm mai deaproape aceste noțiuni pentru a găsi termenul fundamental, care să definească domeniul ce urmează să fie sistematizat.

Noțiunea de bază

Pe baza cunoștințelor moderne, se consideră că noțiunea de produs macromolecular se poate defini astfel:

„Produșii macromoleculari sînt substanțe compuse din molecule foarte mari (macromolecule) ai căror atomi sînt uniți între ei prin legături principale de valență (covalențe sau electrovalențe). Proprietățile lor diferă de ale produselor cu moleculă obișnuită datorită mărimii moleculelor din care sînt alcătuite".

Observăm că orice completare la această definiție reduce sfera noțiunii. Astfel, nu se poate preciza limita la care o moleculă devine macromoleculă, deoarece această limită depinde de proprietatea care se ia în considerație și care diferă de la clasă la clasă de produși. De exemplu, în organisme, structura ramificată a amilopectinei la plante și a glicogenului la animale este determinată de rolul lor de depozit, din care organismul să poată prelua materialele necesare, și din această cauză, trebuie să aibă greutăți moleculare foarte mari, pentru a nu se dizolva (glicogenul are greutăți moleculare de ordinul 1 000 000 la 4 000 000). Unele proteine, cum sînt globina din hemoglobină sau apoenzima din holoenzime, trebuie să difuzeze prin țesuturile organismului și deci să aibă greutăți moleculare mici.

O. Leuchs [15] constată și el că nu toate produsele macromoleculare fac parte din cele a căror sistematizare o urmărim și le împarte în materiale înalt polimere și produse macromoleculare de cracare.

Considerăm că această clasificear nu este cazul să fie luată în considerație pentru simplul motiv că produsele de cracare sau sînt degradate complet la substanțe cu moleculă obișnuită și deci nu mai sînt macromoleculare sau păstrează o greutate moleculară suficient de mare și sînt utilizabile ca orice produs macromolecular. Dacă am admite excluderea substanțelor cracate, deci degradate, ar trebuie să excludem din clasificare viscoza și derivații celulozei cu grad de polimerizare de ordinul 500, care reprezintă produse de degradare ale celulozei native cu grad de polimerizare 2 000—3 000. De asemenea, cauciucul masticat care este un produs de degradare al cauciucului brut.

Rezultă că pentru a delimita domeniul care ne preocupă, trebuie să folosim o proprietate comună tuturor produselor. R. Lepsius [4] discută folosirea proprietăților drept criteriu de sistematizare, dar nu poate alege între proprietățile mecanice, electrice, rezistență chimică etc.

Considerăm că sistematizarea poate folosi drept criteriu rezistența mecanică, în special sub forma rezistenței la tracțiune, care este comună tuturor produselor pe care vrem să le sistematizăm; fibre, cauciucuri, mase plastice, peliculogene, adezivi etc. și care prezintă un salt calitativ la trecerea de la substanțe cu moleculă obișnuită la cele macromoleculare. Se consideră că celelalte proprietăți, fie că sînt comune substanțelor cu moleculă normală și macromoleculare, fie că sînt caracteristice pentru un număr restrîns de produse, nu sînt indicate ca bază de sistematizare.

În același timp observăm că toate produsele urmărite au macromolecula formată prin unirea unui număr de structuri moleculare de bază deci sînt polimeri. Se consideră că se poate folosi drept noțiune de bază aceea de polimer, pentru care se propune următoarea definiție:

„Polimerii sînt produse macromoleculare rezultate prin combinarea cu ajutorul legăturilor primare de valență (legături covalente și electrovalente) a unui număr mare de structuri moleculare denumite meri. Polimerii pot fi formați dintr-un singur fel de meri (homopolimeri sau polimeri simpli) din două sau din mai multe feluri de meri (copolimeri binari, ternari etc.). Ei sînt caracterizați prin rezistența mecanică care lipsește la produsele cu aceeași compoziție chimică, dar cu moleculă obișnuită".

În practică se întîlnesc produse de polimerizare, dimeri, trimeri etc, care corespund primei părți a definiției de mai sus, dar nu au proprietăți mecanice. Pentru aceste produse se propune, după d'Alelio [4], denumirea de „oligomeri". Deosebirea între dieritele feluri de polimeri se face cu ajutorul gradului de polimerizare.

Prin „grad de polimerizare se înțelege numărul de meri care se combină pentru a forma molecula". În fig. 1 este reprezentată variația rezistenței la tracțiune cu gradul de polimerizare pentru un caz generalizat. Pe această dia-

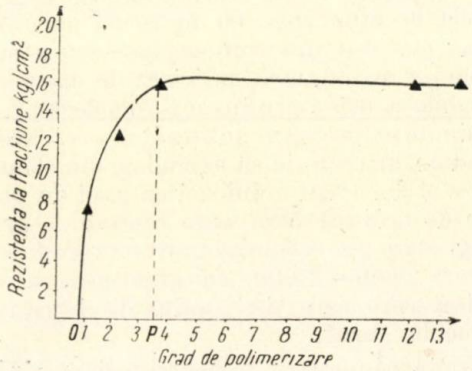


Fig. 1. Variația rezistenței la tracțiune a polimerilor în funcție de gradul de polimerizare

gramă s-au notat două puncte caracteristice O și P, care sînt constante pentru un sistem dat.

Constanta O reprezintă gradul de polimerizare la care își fac apariția proprietățile mecanice. Produsele cu un grad de polimerizare mai mic decît O, au moleculă obișnuită și se numesc oligomeri, iar cele cu grad de polimerizare mai mare ca O sînt produse macromoleculare și se numesc polimeri.

Constanta P reprezintă gradul de polimerizare dincolo de care proprietățile mecanice încetează de a mai varia cu gradul de polimerizare. Se propune ca polimerii cu un grad de polimerizare mai mic decît P, să se numească polimeri inferiori, iar cei cu un grad de polimerizare mai mare decît P să se numească polimeri superiori.

Într-o sistematizare bazată pe legătura dintre structura și proprietățile polimerilor, este normal să se ia în considerație polimerii superiori care posedă proprietățile maxime ale clasei respective, deși în practică pentru unele utilizări se folosesc și polimeri inferiori.

Se consideră că în acest mod s-a stabilit noțiunea de bază și domeniul care va fi cuprins în sistematizarea urmărită. Urmează să stabilim elementele din structura polimerului care determină proprietățile lui. Se consideră că proprietățile mecanice depind de următorii factori:

a) *Macromolecula*

1. Greutatea moleculară (gradul de polimerizare).

2. Stabilitatea moleculei (energia de legătură).

3. Configurația spațială (macrostructura).

b) *Legături intermoleculare* (energia de coeziune).

1. Energia legăturilor secundare de valență.

2. Distanța între molecule (microstructura).

Legătura dintre acești factori și proprietățile polimerilor constituie baza pentru sistematizare.

a) Macromolecule

1. Corelația între gradul de polimerizare și proprietățile mecanice

Acest factor a fost analizat în detaliu în nota a doua [1].

Legătura între gradul de polimerizare și rezistența la tracțiune este reprezentată în fig. 1, care a fost discutată anterior. Am propus ca polimerii cu grad de polimerizare mai mic decît P să fie numiți „polimeri inferiori", iar cei cu gradul de polimerizare mai mare decît P „polimeri superiori", clasificare propusă în locul aceleea a lui H. Staudinger [17] în: „hemicoloizi", „mezocoloizi" și „eucoloizi", pentru care d'Alelio [4] propusese denumirile de „polimeri joși", „mezopolimeri" și „polimeri înalți". Se consideră că nu există clasa „mezo", ea fiind introdusă artificial și se propune să fie suprimată.

În afară de gradul de polimerizare mediu, proprietățile mecanice sînt influențate și de polidispersia valorilor reale în jurul acestei medii, care variază cu sistemul de polimerizare în care s-a obținut produsul. Aceasta ne-a făcut să considerăm necorespunzătoare propunerea de clasificare a lui V. V. Corșac [13], care elimină indicația sistemului de polimerizare. În exemplul poli-(metilenelor) această influență este foarte marcată și arată că în nomenclatură trebuie să se indice cît de sumar și sistemul de polimerizare, care determină într-o anumită măsură polidispersia.

În tabela 1, sînt prezentate principalele propuneri de clasificare a polireacțiilor, apărute în ultimii ani.

Majoritatea propunerilor cuprind patru clase de polireacții. Desigur, că și acestea s-ar putea diviza mai departe, dar aceasta ar aduce complicații care pentru un moment nu apar necesare. Astfel, polimerii etenici din propunerea făcută se pot obține prin reacții înlănțuite de radicali sau de ioni care nu influențează însă prea mult polidispersia.

În concluzie, greutatea moleculară intervine prin gradul de polimerizare mediu și prin polidispersia în jurul mediei, care nu reprezintă criterii de clasificare, ci de precizare în cadrul claselor stabilite pe criteriile care se vor arăta mai departe. În prima aproximație este suficientă denumirea de polimeri inferiori sau superiori și tipul de polireacție folosit pentru obținerea polimerului respectiv.

2. Stabilitatea moleculei

Din punct de vedere practic este important să avem o orientare asupra stabilității macromoleculei deoarece am văzut că proprietățile polimerului variază cu gradul de polimerizare.

Tabela 1

PRINCIPALELE CLASIFICĂRI ALE POLIREACTIILOR

Autorul	K. Hultsch [18]	M.L. Huggins [8]		R. Houwink [6]	O. Leuchs [15]		Propunere actuală		Obs.
Anul	1952	1953	Simbol	1954	1955	Simbol	1956	Simbol	
Clasele propuse	Polimerizat adevărat	Polimeri adiţie	A	Polimerizate	Polimerizat adiţie	A	Polimeri etenici (adiţie (C = C)	E	x, y = cel puţin unul este heteroatom
	Polimerizat adiţie (poliaduct)	—		Poliadiţie (policondensare aditivă)	Anlagerung polimerizat	L	Polimeri adiţie propriu-zisă (adiţie $x = y$)	A	
	Polimerizat heterocicli	Polimeri condensare	C	Policondensate (substituţie)	Polimerizat heterocicli	H	Polimeri din heterocicli	H	
	Policondensat adevărat				Polimerizat condensare	C	Polimeri condensare	C	

O propunere de clasificare în acest sens apare în lucrările lui V. V. Corşac [19] care distinge macromolecule cu carbocatenă şi cu heterocatenă. Împărţirea în numai două clase nu este suficientă nici pentru polimeri organici unde o propune V. V. Corşac, iar într-o sistematizare generală ea nici nu poate fi luată în considerație. Lepsius [14] propune o nomenclatură după natura atomilor care fac parte din catena principală, pe care o reia şi O. Leuchs [15], dar nu o urmăreşte consecvent presupunînd preferabilă crearea unor clase cu număr apropiat de membri, grupînd împreună tipuri de polimeri cu atomi diferiţi în catenă. În plus, simpla enumerare a atomilor care fac parte din catena principală nu constituie nici o indicație asupra stabilităţii polimerului. Pentru a remedia acest inconvenient, se propune ca la fiecare clasă să se indice valoarea energiei de legătură dintre atomii reprezentativi, iar clasele să fie aşezate în ordinea energiei de legătură. Un exemplu de cîteva clase pentru care s-a găsit valoarea energiei de legătură este dat în tabela 2. Lipsa de spaţiu împiedică dezvoltarea criteriilor de stabilitate bazate pe energia de legătură, dar ele sînt prezentate într-o altă notă [2].

Tabela 2

ENERGIA DE LEGĂTURĂ ÎNTRE UNII ATOMI CE POT CONSTITUI CATENA PRINCIPALĂ A UNUI POLIMER

Atomii caracteristici din catena principală	Energia de legătură kcal/mol
Si—O	89
C—C	85
C—O	82
C—S	67
C—N	61

3. Configuraţia spaţială (macrostructură)

Influenţa care este exercitată prin ramificarea şi reticularea catenelor asupra proprietăţilor este bine cunoscută. Se accentuează că într-un sistem de polimeri superiori, cu o greutate moleculară mai mare decît constanta P, rezistenţa mecanică şi la solvenţi este mai mare la polimerii cu o catenă liniară neramificată şi scade pe măsură ce creşte numărul şi lungimea catenelor laterale, deci ramificarea. Aceste proprietăţi trec printr-o valoare minimă şi se măresc după aceea din nou atunci cînd prin reticulare, molecula devine tridimensională şi cele mai înalte valori se obţin la moleculele cu aşezarea cea mai compactă, de exemplu, ciclurile cele mai mici formate între catene prin reticulare. În grupa conţinînd carbonul (C—C) aşezarea cea mai compactă se întîlneşte la diamant şi în grupa conţinînd siliciu (Si—O) la silice (cuarţ).

Rezultă că nu numai energia de legătură, dar şi densitatea acestor legături în spaţiu, va caracteriza proprietăţile polimerului. Configuraţia spaţială este pusă în evidenţă de obicei prin comportarea materialului la cald precizată prin termenii : termoplastic, termorigid şi o clasă specială termoreactivi (termoîntăribili). Se propune la fel ca şi O. Leuchs [15] folosirea termenului de *termoelastic* în locul celui de termorigid, deoarece elasticitatea este opusă plasticităţii şi fiindcă sînt produse termoelastice care nu sînt rigide şi termoelastice care sînt rigide.

În concluzie, macrostructura se caracterizează prin denumirea „termoplastic" sau „termoelastic", iar ramificarea şi densitatea legăturilor, se vor răsfrînge asupra rezistenţei mecanice şi energiei de coeziune.

b) Legături intermoleculare (energia legăturilor secundare și microstructura)

Aceste caracteristici trebuie considerate împreună, deoarece rezistența legăturilor intermoleculare depinde de energia de legătură (efectul de dispersie, de inducție și de dipol, cu un caz special pentru legătura de hidrogen) și de distanța între atomi, deci de microstructură.

Prin microstructură se înțeleg două forme de structură :

— catenele laterale mici care se opun la apropierea catenelor principale între ele, de exemplu, catenele metil, etil și butil din polietilena de presiune înaltă, radicalul alcoolului din esterii polimetacrilici etc. ;

— elementele din catena principală care produc un efect asemănător prin faptul că determină o aranjare sinusoidală sau în spirală a catenelor principale care se îndepărtează astfel între ele. De exemplu, dubla legătură conținută în polidiene, inelul aromatic prin acidul ortoftalic existent în poliesteri sau răsucierea catenei principale sub acțiunea catenelor laterale învecinate ca în cazul poliizobutilenei.

Efectul combinat al energiei de legătură (compoziția chimică) și al microstructurii produce legături intermoleculare mai puternice sau mai slabe, care determină coeziunea și deci rezistența

Tabela 3

TEMPERATURA DE TRANZIȚIE A UNOR POLIMERI DIN CLASA C—C

Polimerul	Temperatura tranziție °C
Poli cis 1,4-izopren	— 75
Poliizobutilena	— 68
Polidimetilsiloxan	— 50
Poliviniletileter	— 20
Poliacrilat de metil	+ 3
Acetat de polivinil	+ 28
Alcool polivinilic	+ 85
Polistiren	+ 90
Nitrilpolimetacrilic	+115
Polidiclorstiren	+130
Polivinilcarbazol	+170
Nitrilpoliacrilic	+250

mecanică și chimică a polimerului. Deoarece energia de coeziune este reflectată în valoarea temperaturii de tranziție de ordinul doi (T_m sau T_b), aceste valori sînt folosite pentru a caracteriza forțele intermoleculare [15].

În tabela 3 sînt indicate temperaturile de tranziție de ordinul doi ale unor polimeri termoplastici din clasa C—C [15].

Rezultă că temperaturile de tranziție de ordinul doi, permit o clasificare a polimerilor după energia de coeziune. În plus, el constituie o indicație asupra modulului de elasticitate a polimerului la o temperatură oarecare, deoarece deasupra temperaturii de tranziție, materialul este înalt elastic cu un modul scăzut, iar sub această temperatură este rigid și prezintă un modul ridicat.

Concluzii

Din considerentele dezvoltate în studiul de față, rezultă că produsele macromoleculare utilizate în tehnică se cuprind în sfera noțiunii de polimeri așa cum a fost definită aici.

Polimerii se pot sistematiza în clase, după energia de legătură a atomilor din catena principală (stabilitatea macromoleculei). Toate aceste clase se pot diviza la rîndul lor după energia de coeziune a polimerilor din clasa respectivă, exprimată în această lucrare prin temperatura de tranziție de ordinul doi (modul de elasticitate ridicat sau scăzut). Polimerul astfel clasificat, trebuie caracterizat prin macrostructură (termoplastic sau termoelastic), grad de polimerizare (polimeri inferiori sau superiori) și polidispersie (exprimată prin tipul de polireacție prin care s-a obținut). Un polimer astfel caracterizat prin stabilitatea macromoleculei și prin modulul de elasticitate va avea totdeauna aceleași proprietăți. Aceste două criterii au fost dezvoltate separat [1, 2] și au ajutat la găsirea unei sistematizări mai raționale a produșilor macromoleculari [3].

Bibliografie

1. Costescu C. D. C., *Comunicările Academiei R.P.R.*, 1957, nr. 10, p. 853—862.
2. Costescu C. D. C., *Revista de Chimie* A.S.I.T., VIII 1957, nr. 4 p. 261—264.
3. Costescu C. D. C., *Referat prezentat la Simpoziumul de Produși Macromoleculari* I.U.P.A.C., Praga, 9—15 septembrie 1957. În curs de publicare în J. Polymer Sci.
4. D'Alelio F. G., *Fundamental principles of Polimerisation*, Chapman and Hall, London, 1952.
5. Staudinger H., *Die Makromolekulare Chemie*, V, 1950, p. 347—374.
6. Houwink R. *Chemie und Technologie der Kunsttoffe* Ed. III-a, 1954.
7. Carothers, H. W., *Journ. Am. Chem.* Soc. 51,, 1929, 2548—59 ; Chemical Reviews, 1931 8, p. 353—426.
8. Huggins M. L. ș Kratky O., *Die Makromolekulare Chemie*, IX, 1953, p. 195—220.
9. Karrer P. , *Lehrbuch der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Ed. 12, 1953, Stuttgart.
10. Fieser L. și Fieser M., *Lehrbuch der organischen Chemie*, Verlag Chemie, 1954.
11. Meyer H. K. și Mark H. *Makromolekulare Chemie*, Akademischer Verlag, Geest-Portig, Leipzig, 1950.
12. Holleman F. A. și Richter F. *Lehrbuch der organischen Chemie*, Verlag Chemie, Berlin, 1951.
13. Corșac V. V., *Uspehi Himii*, 1952, nr. 11.
14. Lepsius R. *Kunststoffe*, 39, 1949, nr. 11, p. 288—291.
15. Leuchs O., *Kunststoffe*, 45, 1955, nr. 8, p. 232, 334 ; 45, 1955, nr. 9, p. 375—77 ; 45, 1955, nr. 11, p. 511—519.
16. Staudinger H. și Rohr F., *Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe*, Ed. Lehman, München, 1939.
17. Staudinger H., *Organische Kolloidchemie* F. Vieweg und Sohn, 1941, p. 124 ; B. 1929, 62 ; p. 2893 ; 68, 1935, p. 1682 ;
18. Hultsch K., *Kunststoffe*, 42, 1952, p. 385—390.
19. Corșac V. V. și Raficov R. S., *Introducere în studiul compușilor macromoleculari*, Ed. Acad. de Științe U.R.S.S., 1946.

SULFATAREA AMESTECULUI DE ALCOOLI GRAȘI SINTETICI

Dr. M. Klang și ing. Rodica Stoica

Alcoolii grași sulfatați constituie o grupă importantă de agenți activi de suprafață. Ei ocupă un rol principal în toate domeniile de aplicare a substanțelor tenioactsive anionice.

Alcoolii grași sulfatați se folosesc în general sub forma sărurilor de sodiu sau amoniu a esterilor acidului sulfuric, R. CH_2OSO_2ONa sau a produșilor de condensare cu diverși compuși organici. Ei înlocuiesc săpunurile, fiindu-le superioare prin următoarele proprietăți :

— rezistență la apă dură ; nu dau săruri insolubile de calciu și magneziu ;

— rezistența față de alcali și acizi (activitate în limite largi de *pH*) ;

— putere de înmuiere mare ;

— putere de spumare mare ;

— capacitate de avivare pentru textile.

Proprietățile alcoolilor grași sulfatați variază cu lungimea lanțului hidrofob. Alcoolii C_6 — C_{10} sulfatați și neutralizați au solubilitate mare în apă, sînt buni muianți, însă puterea de detergență este scăzută. Puterea detergentă și spumantă crește pînă la o anumită limită cu creșterea lanțului, fracțiunea C_{12}—C_{14} prezintă maximum de detergență. Alcoolii peste C_{14} sînt buni emulgatori. Faptul că alcoolii grași sulfatați își schimbă proprietățile cu lungimea lanțului, face ca utilizările lor să fie foarte variate. Astfel, în industria textilă, se utilizează drept muianți, egalizatori de vopsire și pentru spălare. În industria pielăriei, se folosesc pentru degresarea pieilor. În industria minieră, se utilizează pentru flotație un amestec de alcooli grași superiori nesulfatați și sulfatați. În industria cauciucului, se folosesc pentru stabiliz rea latexului. În industria cosmetică, se utilizează sub forma sărurilor de amoniu pentru șampoane sau ca adaos la săpunuri. Alcoolii grași sulfatați sînt utilizați și în produsele destinate uzului casnic sau în amestec cu alți agenți tensioactivi, ca alchil-aril-sulfonații, cu care dau efecte sinergetice pozitive și diverse produse de condiționare.

Sulfatarea alcoolilor grași poate fi redată schematic astfel :

$$R - OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons R - OSO_3H + H_2O$$

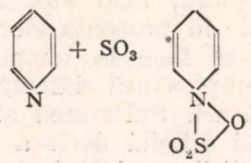
Primul agent de sulfatare utilizat a fost acidul sulfuric. Sulfatarea este o reacție de esterificare, deci, o reacție de echilibru. Hidroliza se datorește apei de reacție. Prin mărirea cantității de apă, scade viteza sulfatării și crește viteza hidrolizei. De aceea, sulfatarea cu acid sulfuric trebuie efectuată cu un exces de acid. Însă utilizarea excesului de acid favorizează formarea reacțiilor secundare ca de exemplu : formarea de olefine prin deshidratarea unei molecule de alcool, oxidarea alcoolilor spre aldehide, urmată de oxidare spre acizi și esterificarea acestora cu alcoolii grași și formarea de dialchil sulfați. Aceste produse nu au proprietăți tensioactive, deci, scad proprietățile alcoolilor sulfatați. Indepărtarea acestor produse secundare este foarte dificilă. Alt inconvenient al utilizării acidului sulfuric este formarea de sulfat de sodiu în cantități mari la neutralizarea produsului, datorită excesului mare de acid. Procentul mare de sulfat de sodiu face produsul greu utilizabil în industria textilă.

Pentru a evita aceste inconveniente, acidul sulfuric a fost înlocuit cu alți agenți de sulfatare, ca acidul clorsulfonic, care este cel mai frecvent utilizat în sulfatarea alcoolilor. Reacția are loc conform schemei :

$$R - OH + ClSO_3H = R - OSO_3H + HCl$$

În cazul acidului clorsulfonic nu mai este necesară utilizarea excesului de acid. Acidul clorhidric format se elimină în timpul reacției.

Afară de acidul clorsulfonic mai sînt utilizați o gamă întreagă de agenți de sulfatare ca : acid sulfamic NH_2SO_3H, prin care se obține direct sarea de amoniu a esterului sulfuric ; acidul piridin sulfonic obținut prin acțiunea SO_3 sau a acidului clorsulfonic asupra piridinei, precum și diverse amestecuri ca acid clorsulfonic în



prezența nitritului de sodiu, a formaldehidei sau a hexa-metafosfatului de sodiu sau potasiu.

Cel mai nou agent de sulfatare utilizat este anhidrida sulfurică. Folosirea anhidridei sulfurice a fost extrem de limitată pînă cînd s-a reușit stabilizarea ei.

SO_3 stabilizat a căpătat denumirea comercială de „Sulfan". Se găsesc date în literatură asupra proprietăților fizice ale acestui produs. De exemplu, punct de fierbere 44,8°C cu punct de topire 16,8, densitate la 20°C = 1,9224, căldură specifică 504 cal/g.

Utilizarea directă a SO_3 stabilizat nu este recomandabilă, deoarece reacția fiind prea violentă, se produc rezinificări. SO_3 se utilizează sub formă de vapori obținuți prin vaporizarea

sulfanului nediluat sau diluat cu aer sau cu un gaz inert.

SO_3 ca agent de sulfatare prezintă marele avantaj de a da produşi cu grad de sulfatare mare şi cu puţine săruri anorganice după neutralizare.

Reacţia de sulfatare a alcoolilor cu SO_3 are loc conform schemei:

$$R - OH + SO_3 = R - OSO_3H$$

Cu toate că acidul sulfuric a fost înlocuit cu alţi agenţi de sulfatare, eliminarea reacţiilor

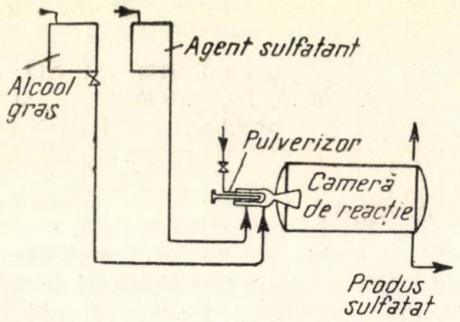


Fig. 1. Instalaţie de sulfatare continuă

secundare nu s-a putut realiza integral. Sulfatarea este o reacţie complexă care depinde de concentraţia agentului de sulfatare, temperatură de reacţie, agitare, timp de reacţie.

Alegerea agentului de sulfatare (eventual al solventului) şi a condiţiilor de lucru se face în funcţie de produsul supus sulfatării şi de proprietăţile pe care trebuie să le aibă produsul finit.

De exemplu, în cazul alcoolilor nesaturaţi, cînd se urmăreşte protejarea dublei legături se folosesc ca agenţi de sulfatare: SO_3 — dioxan, SO_3 — piridină, acid clorsulfonic în prezenţă de nitrit de sodiu, acid clorsulfonic — uree, acid clorsulfonic în prezenţa clorurii de sodiu, iar sulfatarea se face la temperatură joasă, deoarece, la temperatură ridicată, sînt atacate şi dublele legături. Sulfatarea alcoolilor nesaturaţi este mai dificilă decît a celor saturaţi şi necesită condiţii speciale de lucru din cauza multiplelor posibilităţi de grefare a grupei sulfonice.

Procedeele de sulfatare cele mai utilizate pe scară industrială sînt cele discontinue.

În ultimul timp a început să se lucreze sulfatarea continuă, care prezintă avantajul că scurtează timpul de reacţie şi rezolvă mai bine problema transferului de căldură, obţinîndu-se o productivitate mai mare în instalaţii cu gabarit mic. Realizîndu-se o condiţie optimă între factorii: temperatură, viteză de reacţie, concentraţia acidului, are loc o reacţie instantanee evitîndu-se în mare măsură formarea reacţiilor secundare.

În privinţa instalaţiilor de sulfatare continuă au apărut multe brevete. Majoritatea instalaţiilor continue se bazează pe aducerea reactanţilor în stare pulverizată cu ajutorul unor duze prin care aceştia sînt trecuţi cu ajutorul unui gaz inert, sau pulverizarea se realizează cu ajutorul unui disc perforat care se roteşte cu turaţie mare într-o cameră de reacţie prevăzută cu răcire. Prin această pulverizare are loc reacţia de sulfatare. Produsul sulfatat este evacuat continuu (vezi figurile 1 şi 2).

Alcoolii graşi sînt utilizaţi sub forma sărurilor de sodiu sau amoniu ai esterilor sulfurici, de aceea alcoolii sulfataţi sînt supuşi neutralizării.

Procesul de neutralizare este acelaşi, indiferent de agentul de sulfatare utilizat.

Neutralizarea fiind o reacţie exotermă, trebuie condusă cu atenţie pentru a nu depăşi temperatura de 35—40°C pentru a evita hidroliza şi închiderea la culoare a produsului. Agenţii de neutralizare utilizaţi sînt hidroxidul de sodiu, carbonatul de sodiu, bicarbonatul de sodiu, etanolaminele şi amoniacul. Cel mai utilizat este hidroxidul de sodiu.

Alegerea agentului de neutralizare se face în funcţie de utilizările care se dau produsului finit. De exemplu, pentru scopuri cosmetice se utilizează neutralizarea cu amoniac şi trietanolamină.

Alcoolii graşi sulfataţi şi neutralizaţi pot fi utilizaţi sub formă de pastă sau sub formă de

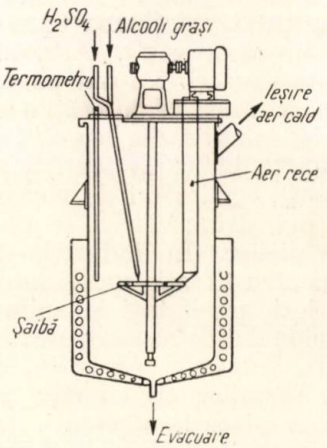


Fig. 2. Instalaţie de sulfatare continuă

praf, care se obţin prin trecerea unei soluţii de concentraţie 20% în amestec cu sulfat de sodiu şi alte produse, într-un turn de prăfuire, unde apa şi produsele volatile sînt antrenate.

*

Sulfatarea alcoolilor graşi sintetici prezintă interes pentru ţara noastră, deoarece aceştia pot fi obţinuţi ca subprodusi sau ca produşi principali la oxidarea hidrocarburilor parafinice.

Prin oxidarea acestor hidrocarburi se obţine un amestec de alcooli primari şi secundari în

care procentul de alcooli primari variază între 15—50%, restul fiind secundari.

Aceşti alcooli au următoarele caracteristici:

indice de oxidril 190—200 mg KOH;
indice de aciditate 3—5 mg KOH;
indice de saponificare 30—40 mg KOH;
indice de iod 10—13 g iod;
indice de carbonil 35—40 KOH;
densitate la 20°C = 0,868.

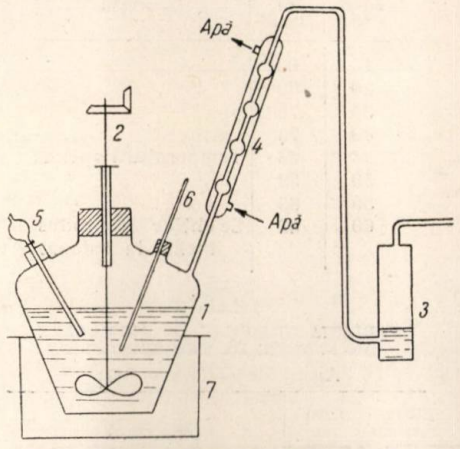


Fig. 3. Sulfatarea alcoolilor graşi cu acid clorosulfonic:
1 — sulfonator; *2* — agitator; *3* — vas absorbant; *4* — refrigerent cu apă; *5* — pîlnie de picurare; *2* — termometru; *7* — baie de apă

Sulfatarea alcoolilor secundari este mai dificilă decît a celor primari. De aici s-a ivit necesitatea unui studiu de laborator pentru punerea la punct a tehnologiei de sulfatare.

Lucrările noastre de laborator efectuate în cadrul ICECHIM-ului au urmărit obţinerea de alcooli graşi sulfataţi, cu grad de sulfatare mare, precum şi alegerea unui agent de sulfatare adecvat acestui scop. Am utilizat alcoolii graşi descrişi mai sus şi obţinuţi prin oxidarea parafinei în anumite condiţii.

În încercările făcute pentru alegerea agentului de sulfatare am utilizat: acid sulfuric 96%, acid sulfuric monohidrat, oleum de diferite concentraţii, acid clorsulfonic-piridină, acid clorsulfonic, SO_3 obţinut din oleum de 60%, în prezenţa sau în absenţa solvenţilor.

Instalaţia folosită în laborator se compune din: vas de sulfatare cu patru gîturi prevăzut cu agitator, termometru, pîlnie de picurare, refrigerent, vasul fiind montat într-o baie de apă pentru încălzire şi pentru răcire. Refrigerentul este necesar pentru condensarea vaporilor în cazul cînd se lucrează cu solvenţi. Cînd se lucrează cu acid clorsulfonic, aparatura are o ţeavă pentru evacuarea acidului clorhidric (ţeava ataşată în continuarea refrigerentului) şi un vas pentru captarea acidului clorhidric (fig. 3).

Instalaţia pentru sulfatarea cu SO_3 are în plus un vas cu oleum din care se antrenează SO_3, o sursă de aer, vase uscătoare cu clorură de calciu şi acid sulfuric (pentru reţinerea umidităţii aeru. lui), un debitmetru, un vas cu acid sulfuric diluat pentru absorbţia SO_3-ului nereacţionat (fig. 4).

Modul de lucru la sulfatările cu acid sulfuric 96%, oleum şi acid clorsulfonic este acelaşi şi anume: se introduce acidul sub agitare în alcool menţinîndu-se temperatura de 45°C. După introducerea acidului se continuă agitarea timp de jumătate oră pentru desăvîrşirea reacţiei şi pentru eliminarea acidului clorhidric în cazul cînd se lucrează cu acid clorsulfonic. Cantitatea de acid se calculează stoechi-

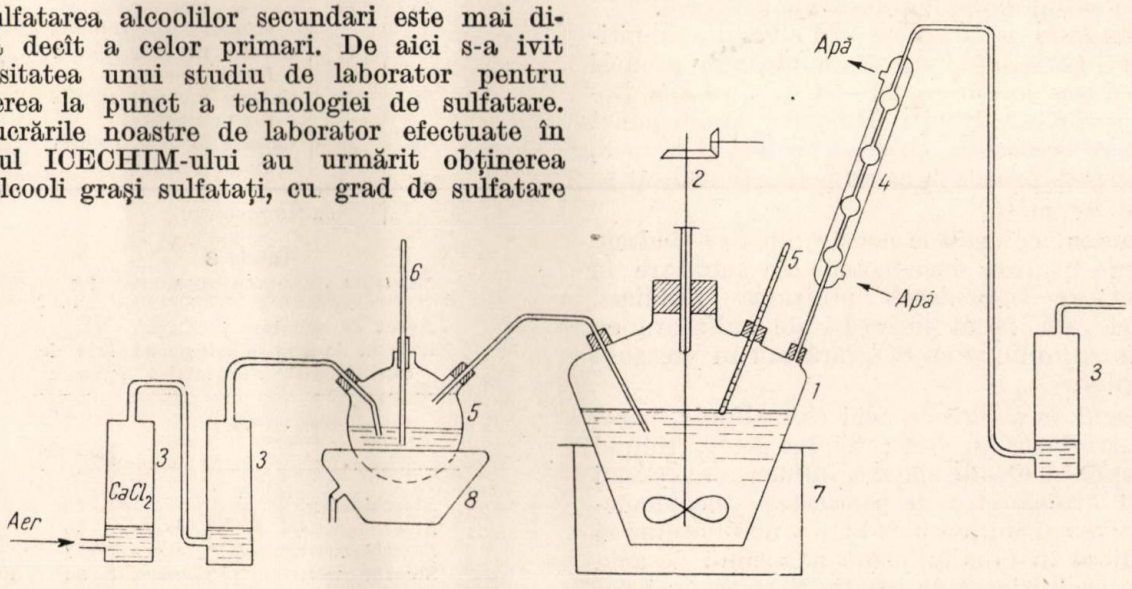


Fig. 4 Sulfatarea alcoolilor graşi cu SO_3 obţinut din oleum 60%.
1 — sulfonator; *2* — agitator; *3* — vase absorbante; *4* — refrigerent cu apă; *5* — vas cu oleum; *6* — termometre; *7* — baie de apă; *8* — baie electrică

ometric în funcţie de indicele de oxidril al alcoolilor. După sulfatare alcoolii sînt supuşi neutralizării care se face prin introducerea soluţiei de hidroxid de sodiu 30° Bé în alcooli sulfataţi, sub agitare, menţinîndu-se riguros temperatura la 37—40°C (răcire cu ghiaţă).

În cazul sulfatărilor cu amestec clorsulfonic -piridină, se prepară întîi amestecul de acid

clorsulfonic - piridină prin introducerea înceată, sub agitare, a acidului în piridină, menținîndu-se temperatura de 45—50°C. Raportul acid clorsulfonic-piridină este de 1 : 3 în greutate. Peste amestecul de acid clorsulfonic-piridină se introduc alcoolii și se lasă să reacționeze la 65—70°C timp de două ore. Neutralizarea se face cu hidrat de sodiu de 30°Bé. După neutralizare, se separă un strat apos în care sînt conținute sărurile anorganice. După separare, pasta se supune distilării în vid pentru îndepărtarea piridinei.

În cazul sulfatării cu SO_3, deoarece nu dispunem de Sulfan, am obținut SO_3 prin antrenare cu aer din oleum de 60%.

În instalația descrisă mai sus, se introduc alcoolii și solventul (în cazul în care se lucrează cu solvent) în vasul de sulfatare. Se dă drumul la agitare, se introduce curentul SO_3 — aer. Una dintre condițiile principale ale sulfatării este evitarea contactului direct a SO_3 cu alcoolii, deoarece se produc rezinificări. Aerul este trecut întîi prin vase uscătoare, apoi prin debitmetru, în vasul cu oleum care este încălzit pentru a permite antrenarea SO_3 -ului.

Încercările de sulfatare cu acid sulfuric 96%, acid sulfuric monohidrat, oleum de diferite concentrații fără și în prezența solvenților, nu au dat rezultate mulțumitoare. Produsul obținut avea un grad de sulfatare mic și conținut mare în sulfat de sodiu, după neutralizare.

Rezultatele sulfatării cu acid clorsulfonic-piridină au fost foarte bune. S-au obținut produși cu grad de sulfatare 92—94%, aproape lipsiți de săruri anorganice. Dificultățile din punct de vedere economic, cît și al protecției muncii, fac ca acest procedeu să nu poată fi utilizat pe scară industrială.

De aceea, cercetările noastre au fost îndreptate spre găsirea unei metode de sulfatare în care să se înlocuiască utilizarea piridinei.

Astfel, am făcut încercări de sulfatare cu acid clorsulfonic și cu SO_3 fără sau în prezența solvenților.

În cazul sulfatării cu acid clorsulfonic, parametrii studiați au fost: temperatura, timpul de reacție, viteza de agitare, influența excesului de acid utilizat față de cantitatea stoechiometrică. În cazul sulfatării cu SO_3 a fost necesar să se studieze în plus influența adaosului de acid sulfuric ca inițiator de reacție și să se facă determinări pentru a stabili consumul de SO_3 în funcție de debitul de aer.

Parametrii amintiți au fost studiați în raport cu gradul de sulfatare.

Din datele obținute reiese că excesul mare de acid favorizează descompunerea alcoolilor sulfatați. Ne-am stabilit la un exces de 10% față de cantitatea de acid stoechiometric necesară.

În cazul sulfatării cu SO_3, pentru a putea urmări creșterea gradului de sulfatare în funcție de excesul de SO_3 consumat, a fost necesară determinarea cantității de SO_3 consumată pentru sulfatare și a pierderilor de SO_3.

Tabela 1

VARIAȚIA GRADULUI DE SULFATARE ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ

Agent de sulfatare $ClSO_3H$ — cantitatea stoechiometrică plus 10% exces

Temperatură °C	Grad de sulfatare	Observații
15	60	
20	60	
35	75	
40	79	
45	*83*	Temperatură optimă
50	82	
55	83	
60	82	Se obține un produs închis la culoare

Tabela 2

VARIAȚIA GRADULUI DE SULFATARE ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ

Agent de sulfatare SO_3

Temperatura °C	Grad de sulfatare	Observații
30	65	Pastă de culoare deschisă soluția foarte tulbure.
40	70	Culoare mai închisă, soluția puțin tulbure.
45	70	Culoare mai închisă, soluție puțin tulbure.
50	87	Culoare închisă, soluția foarte clară.
55	92	Culoare închisă, soluție foarte clară.
60	88	Culoare închisă, soluție foarte clară.
65	Se produc rezinificăr., nu se poate analiza produsul.	

Tabela 3

VARIAȚIA GRADULUI DE SULFATARE ÎN FUNCȚIE DE EXCESUL DE ACID UTILIZAT

Agent de sulfatare $ClSO_3H$

Excesul de acid se calculează față de cantitatea sto chiometrică necesară

Agent $ClSO_3H$ cantitate	Grad de sulfatare
Stoechiometrică	75
Stoechiometrică + 10% exces	85
Stoechiometrică + 20% exces	87
Stoechiometrică + 25% exces	86
Stoechiometrică + 50% exces	65

Cantitatea de SO_3 consumată pentru sulfatare reprezintă diferența între SO_3 antrenat din oleum și pierderi.

Pentru a putea regla mersul sulfatării, am calculat consumul orar de SO_3 (în grame) pentru diferite debite de aer.

Cantitatea de SO_3 necesară pentru obținerea unui grad de sulfatare de circa 90% reprezintă cantitatea stoechiometrică plus un mic exces de SO_3, care rămîne absorbit în masa de reacție

și care nu se poate determina decît după neutralizare (la analiza de săruri).

Tabela 4

VARIAȚIA GRADULUI DE SULFATARE ÎN FUNCȚIE DE CONSUMUL DE SO_3 FAȚĂ DE CEL STOECHIOMETRIC NECESAR

Consum de SO_3 față de stoechiometric %	Gra de sulfa'are
80	70
88	78
114	90
118	89,8
120	75
140	55

Tabela 5

VARIAȚIA GRADULUI DE SULFATARE ÎN FUNCȚIE DE TIMP, RESPECTIV CONSUM DE SO_3

Timp h	Grad de sulfatare	Observații
0,5	8	
1	21	
1,5	50	
2	62	
2,5	*90*	Timp optim
3	61	
3,5	60	

Se vede din tabelă că excesul de SO_3 favorizează descompunerea alcoolilor sulfatați. Acest lucru s-a verificat în determinările pentru sta-

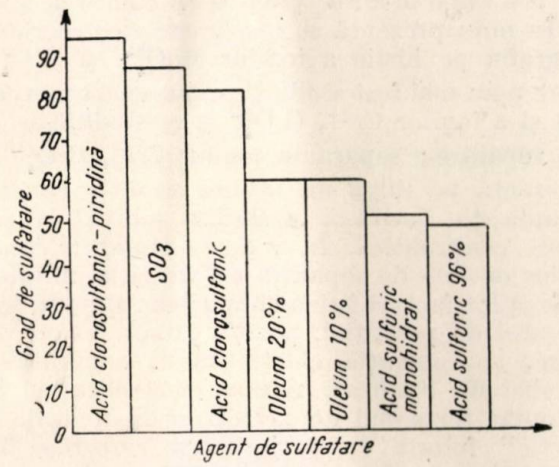


Diagrama 1. Variația gradului de sulfatare în funcție de agentul utilizat

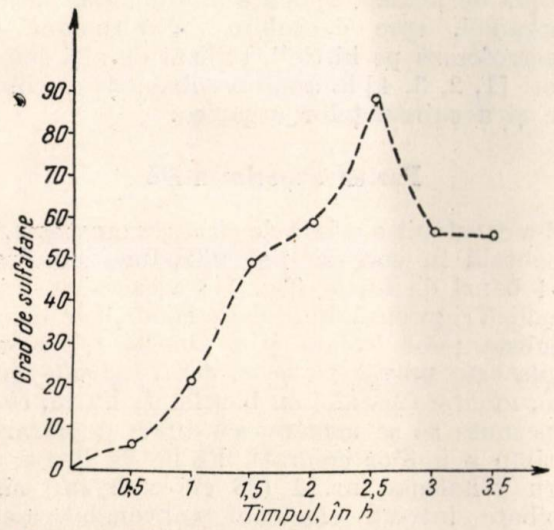


Diagrama 2 Variația gradului de sulfatare în funcție de timp (consum de SO_3)

bilirea timpului optim pentru sulfatare. În cazul sulfatării cu SO_3, dacă se continuă sulfatarea peste timpul optim, se introduce SO_3 în exces și are loc descompunerea produsului.

În cazul sulfatării cu acid clorsulfonic, timpul de reacție reprezintă timpul de introducere a acidului și timpul de agitare pentru eliminarea acidului clorhidric. În acest caz, sulfatarea durează trei ore.

În cazul sulfatării cu SO_3, reacția decurge mai bine în prezența unei cantități de alcooli sulfatați, de aceea se recomandă un adaos de 10% acid sulfuric, ca inițiator de reacție (acidul sulfuric se introduce în alcool, sub agitare, înainte de a se începe introducerea de SO_3).

Influența solventului

Din lucrările efectuate atît cu acid clorsulfonic, cît și cu SO_3, a reieșit că solventul influențează mersul sulfatării. Solvenții utilizați au fost: eter etilic, eter de petrol, benzină de extracție. Am utilizat în mod curent benzina de extracție fracțiunea 70—90°C, fiind solventul cel mai ușor accesibil.

Sulfatările fără solvent au dat produși închiși la culoare, cu grad de sulfatare scăzut. În cazul sulfatărilor cu SO_3 în absența solventului se produc rezinificări.

Deoarece în primele lucrări am utilizat raportul alcooli-solvent de 1 : 1, am căutat apoi să reducem cantitatea de solvent. Micșorînd raportul la 1 : 0,25, s-au obținut rezultate bune.

Concluzii

Din cele arătate mai sus rezultă că sulfatarea ameteculuide alcooli primari și secundari sintetici, obținuți prin oxidarea parafinei, comportă o tehnologie modificată față de sulfatarea alcoolilor naturali sau a celor sintetici obținuți prin reducerea acizilor.

Această deosebire constă atît în tehnologia propriu-zisă, cît și în alegerea agentului de sulfatare.

Experiențele noastre au arătat că pentru a se obține un grad de sulfatare înalt, trebuie folosit ca agent de sulfatare acidul clorsulfonic sau anhidrida sulfurică. Tehnologia este mult ușurată în cazul cînd se folosește un solvent.

Pentru țara noastră prezintă interes sulfatarea cu SO_3. În acest scop, pentru a se evita dificultățile, create de folosirea oleumului de 60% pentru producerea de SO_3, este necesară producerea în țara noastră a SO_3 stabilizat.

ELECTROCROMATOGRAFIA PE HÎRTIE *)

SEPARAREA IONILOR Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}

Lia Blum
Candidat în ştiinţe chimice

SEPARAREA substanţelor dintr-un amestec pe baza diferenţei vitezei de migraţie sub acţiunea unui cîmp electric, folosind ca suport hîrtia de filtru îmbibată cu un electrolit, a fost aplicată de diferiţi cercetători printre care Wieland şi Fischer [1], Durrum [2], Biserte [3], Cremer şi Tiselius [4], la separarea proteinelor, peptidelor, aminoacizilor.

Indicaţiile de literatură, în special cele referitoare la substanţele organice, sînt extrem de numeroase şi cu aplicaţii în domenii foarte diferite.

Cercetările efectuate asupra substanţelor anorganice arată că electrocromatografia pe hîrtie poate fi folosită în egală măsură ca metodă de studiu a ionilor simpli şi complecşi, cît şi la separări analitice şi cu scop preparativ. Migraţia substanţelor anorganice cu aplicaţii analitice a fost urmărită de Mc Donald şi colaboratori [5], Lederer şi Ward [6], Anderson şi Lederer [7], Strain şi Murphy [8] şi de alţi cercetători [9], [10], [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. Kraus şi Smith [18] se folosesc de acest fenomen ca un procedeu pentru determinarea semnului sarcinii ionului complex şi pentru a obţine o apreciere asupra stabilităţii complexului. Studiul ionilor complecşi şi posibilităţile lor de separare prin electrocromatografie pe hîrtie au mai fost cercetate de Hawamura şi colaboratori [19] şi de Maki [20, 21, 22, 23] în numeroase lucrări. O extindere a acestei metode a fost dată de Strain [24] prin separările calitative efectuate cu ajutorul electrocromatografiei bi- şi tridimensională. De asemenea, aplicaţii importante analitice şi preparative la separarea pămînturilor rare şi izotopilor radioactivi rezultă din lucrările lui Sato şi colaboratori [25, 26] şi Lederer [27]. Stabilirea condiţiilor optime de separare a ionilor prin cercetarea influenţei diferiţilor factori fizico-chimici au fost studiate de Yasunaga şi Shimomura [28], Engelke şi colaboratori [29], Wood şi Strain [30], Maki [31], Sato şi colaboratori [32], [33], Lederer şi Ward [34]. La separările metalelor alcaline şi alcalino-pîmîntoase au contribuit lucrările lui Harasawa şi Sakamoto [35], Seiler şi colaboratori [36] şi Evans şi Strain [37].

Lucrările relativ numeroase şi în domeniul substanţelor anorganice nu cuprind cercetarea ionilor de MoO_4^{2-} şi WO_4^{2-}; ionii de Cr^{3+} şi CrO_4^{2-} sînt studiaţi sumar împreună cu alţi numeroşi ioni, în lucrarea lui Strain [24], referitoare la electrocromatografia bi- şi tridimensională şi în lucrările lui Yasunaga şi Shimomura [38] şi Achiwa [39].

În nota prezentă se urmăreşte electrocromatografia pe hîrtie a ionilor MoO_4^{2-} şi WO_4^{2-}, care n-au mai fost studiaţi prin această metodă, cît şi a ionilor Cr^{3+}, CrO_4^{2-} şi posibilităţile lor de separare; separarea ionilor Cr^{3+}, CrO_4^{2-} ar prezenta pe lîngă un interes analitic general, o aplicaţie imediată la analiza soluţiei de cromare electrolitică. În vederea stabilirii condiţiilor optime de separare s-a urmărit influenţa diferiţilor factori fizico-chimici ca : timpul, gradientul de potenţial, poziţia punctului de plecare, concentraţia electrolitului, concentraţia probei de analizat, natura electrolitului. S-a adoptat termenul de „electrocromatografie pe hîrtie" folosit de majoritatea cercetătorilor, printre care Lederer [34], Sato [32], Strain [24], Maki [20], pentru această metodă de analiză aplicată în domeniul ionilor anorganici, spre deosebire de termenul de „electroforeză pe hîrtie", utilizat de alţi cercetători [1, 2, 3, 4] la analiza substanţelor coloidale şi a substanţelor organice.

Partea experimentală

S-a construit o celulă de electrocromatografie orizontală în care se pot introduce simultan 3—4 benzi de hîrtie (fig. 1); aceasta permite o analiză riguroasă, în aceleaşi condiţii de lucru, a substanţelor izolate şi a amestecurilor lor. Celula este prevăzută şi cu două cadrane gradate, montate paralel cu benzile de hîrtie, ceea ce permite să se urmărească direct deplasarea în timp a ionilor coloraţi. Fîşiile de hîrtie de filtru Whatman nr. 1 (23 cm x 2 cm) sînt îmbibate într-un electrolit convenabil ales; excesul de soluţie se îndepărtează prin tamponare cu hîrtie de filtru. Benzile de hîrtie sînt apoi introduse orizontal în celulă, astfel ca extremităţile lor să fie scufundate în două vase ce conţin electroz.i şi aceeaşi soluţie de electrolit ca şi

*) Lucrare comunicată în cadrul celei de a treia sesiuni ştiinţifice a Institutului Politehnic Bucureşti, din 27 — 28 iunie 1957.

aceea cu care a fost îmbibată hîrtia. Vasele ce conţin electrozii sînt formate din două compartimente care comunică printr-un sifon electrolitic; într-unul din compartimente este introdusă hîrtia de filtru, iar în celălalt electrodul de cărbune. Acest dispozitiv are ca scop să evite contactul între produsele de reacţie de la electrozi şi hîrtia de filtru.

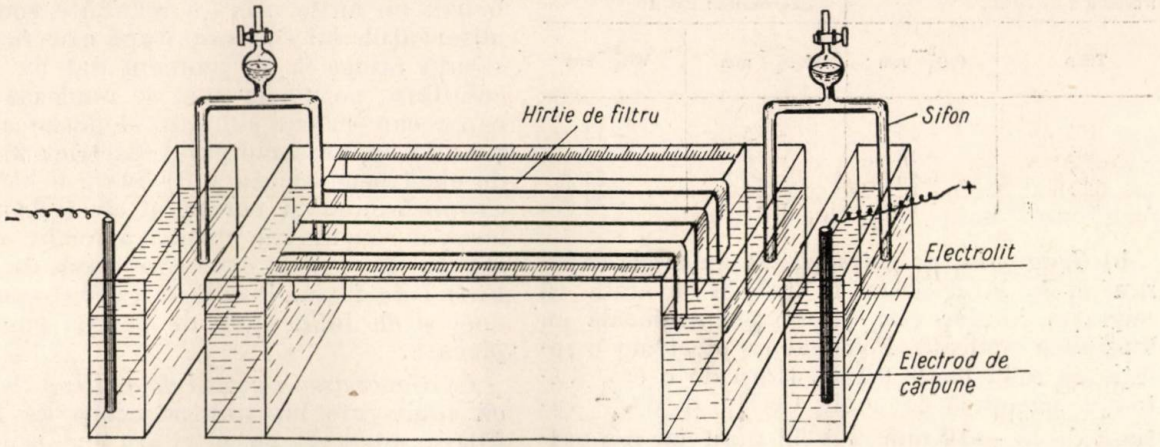


Fig. 1. Celulă de electrocromatografie pe hîrtie

Se depune, cu o micropipetă, pe o linie marcată cu creionul şi aşezată paralel cu lăţimea benzii de hîrtie, un mic volum din soluţia ce conţine substanţele de separat. Celula este introdusă într-un montaj clasic de electroliză prevăzut cu un miliampermetru în circuit. Sub acţiunea tensiunii electrice aplicate la extremităţile hîrtiei de filtru, ionii migrează cu viteze diferite. După un timp suficient, benzile de hîrtie sînt uscate, iar dacă ionii separaţi nu sînt colorați, sînt puşi în evidenţă printr-un reactiv specific.

Datorită prezenţei suportului inert, ionii separaţi apar sub formă de pete sau benzi colorate, bine definite unele de altele.

Ionii Cr^{3+} şi CrO_4^{2-} s-au putut urmări direct fiind colorați, iar ionii MoO_4^{2-} şi WO_4^{2-} au fost identificaţi cu o soluţie de clorură stanoasă.

Influenţa factorilor fizico-chimici asupra migraţiei ionilor Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} pe hîrtie de filtru

a) *Timpul.* S-a urmărit migraţia ionilor CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} şi WO_4^{2-} în funcţie de timp la diverse valori ale gradientului de potenţial (3,5 V/cm, 5 V/cm şi 7 V/cm) folosind ca electrolit o soluţie de acid lactic 0,1 *m* şi s-a constatat, după cum rezultă din tabelele nr. 1, 2 şi 3 că deplasarea ionilor este proporţională cu timpul şi că posibilităţile de separare a ionilor CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} şi MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} cresc în timp, în special la gradiente de potenţial mai mari. Astfel, la un gradient de potenţial de 5 V/cm, după 15 minute, diferenţa de migraţie între ionii de CrO_4^{2-} sau WO_4^{2-} şi MoO_4^{2-} este de 4 mm, iar după 60 de minute de 9 mm. La un gradient de potenţial de 7 V/cm, după 15 minute, diferenţa de migraţie între ionii CrO_4^{2-} sau WO_4^{2-} şi MoO_4^{2-} este de 2 mm, iar după 60 minute de 15 mm.

Se observă că folosind ca electrolit acid lactic 0,1 *m*, ionii CrO_4^{2-} şi WO_4^{2-} au aceeaşi viteză de migraţie atît în timp, cît şi la diverse valori ale gradientului de potenţial. Prin urmare,

Tabela 1

MIGRAŢIA IONILOR CrO_4^{2-} MoO_4^{2-}. WO_4^{2-} ÎN FUNCŢIE DE TIMP LA UN GRADIENT DE POTENŢIAL DE 3,5 V/cm

Electrolit : acid lactic 0,1 *m* Hîrtie de filtru Whatman nr. 1 3 benzi a 2 cm lăţime		Tensiunea 75 V Gradient de potenţial 3,5 V/cm Intensitatea 0.4 m A	
Timp	CrO_4^{2-} mm	MoO_4^{2-} mm	WO_4^{2-} mm
15′	— 8	—12	— 8
30′	—13	—14	—13
45′	—17	—15	—17
60′	—19	—15	—19

Tabela 2

MIGRAŢIA IONILOR CrO_4^{2-}. MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} ÎN FUNCŢIE DE TIMP LA UN GRADIENT DE POTENŢIAL DE 5 V/cm

Electrolit: acid lactic 0,1 *m* Hîrtie de filtru Whatman nr. 1 3 benzi a 2 cm lăţime		Tensiunea : 110 V Gradient de potenţial 5 V/cm Intensitatea : 0,7 m A	
Timp	CrO_4^{2-} mm	MoO_4^{2-} mm	WO_4^{2-} mm
15′	—10	—14	—10
30′	—15	—15	—15
45′	—20	—16	—20
60′	—25	—16	—25

în aceste condiţii, nu sînt posibile decît separări ale ionilor CrO_4^{2-} sau WO_4^{2-} de MoO_4^{2-}.

Tabela 3

MIGRAȚIA IONILOR DE CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} ÎN FUNCȚIE DE TIMP LA UN GRADIENT DE POTENȚIAL DE 7 V/cm

Electrolit : acid lactic 0,1 *m* Hîrtie de filtru Whatman nr. 1 3 benzi a 2 cm lățime		Tensiunea : 160 V Gradient de potențial 7 V/cm Intensitatea : 1 m A	
Timp	CrO_4^{2-} mm	MoO_4^{2-} mm	WO_4^{2-} mm
15′	−13	−15	−13
30′	−18	−16	−18
45′	−25	−17	−25
60′	−32	−17	−32

b) *Gradientul de potențial.* Rezultatele experimentale înregistrate în tabela 4 arată că migrația ionilor este direct proporțională cu tensiunea aplicată. Folosind ca electrolit o soluție de acid lactic 0,1 *m*, timp de o oră, distanța parcursă de ionii CrO_4^{2-} și WO_4^{2-} variază de la —19 mm la —32 mm, iar cea parcursă de ionul MoO_4^{2-} de la —15 mm la —17 mm, atunci cînd gradientul de potențial crește de la 3,5 V/cm la 7 V/cm. Se vede că cele mai bune separări între ionii CrO_4^{2-} sau WO_4^{2-} și MoO_4^{2-} se obțin la tensiuni ridicate.

c) *Poziția punctului de plecare.* S-a urmărit migrația ionilor Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} și WO_4^{2-} (electrolit acid lactic 0,1 *m*, timp de o oră la un gradient de potențial de 7 V/cm), situînd proba de analizat la mijlocul benzii de hîrtie de filtru și deplasat cu 35 mm spre polul + și spre polul —. După cum rezultă din tabela 5, viteza de migrație variază în funcție de poziția

Tabela 4

MIGRAȚIA IONILOR DE CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} ÎN FUNCȚIE DE GRADIENTUL DE POTENȚIAL

Electrolit : acid lactic 0,1 *m* Hîrtie de filtru Whatman nr. 1			Timp : 60′ 3 benzi a 2 cm lățime		
Tensiunea V	Gradient de potențial V/cm	Intensitatea mA	CrO_4^{2-} mm	MoO_4^{2-} mm	WO_4^{2-} mm
75	3,5	0,4	−19	−15	−19
110	5	0,7	−25	−16	−25
160	7	1	−32	−17	−32

Tabela 5

MIGRAȚIA IONILOR Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} ÎN FUNCȚIE DE POZIȚIA PUNCTULUI DE PLECARE

Electrolit : acid lactic 0,1 *m* Hîrtie de filtru Whatman nr. 1 3 benzi a 2 cm lățime		Tensiunea : 160 V Gradient de potențial 7 V/cm Intensitatea : 1 mA Timp : 1 oră		
Punctul de plecare	Cr^{3+} mm	CrO_4^{2-} mm	MoO_4^{2-} mm	WO_4^{2-} mm
35 mm spre polul −	−28	−32	−17	−32
La mijloc	− 7	−20	− 3	−18
35 mm spre polul +	+20	− 7	+13	− 5

punctului de plecare datorită fluxului lichid care se produce ca urmare a evaporării electrolitului; viteza acestui flux descrește pe măsură ce se îndepărtează de vasele cu electrozi și se anulează și schimbă de sens la mijlocul benzii de hîrtie. Aceste rezultate concordă cu observațiile lui Durrum, după care fiecare substanță atinge la un moment dat un punct de echilibru, poziție la care se anulează cele trei cauze care solicită simultan deplasarea substanței: 1) acțiunea cîmpului electric; 2) curentul de electroendosmoză și 3) fluxul lichid datorită evaporării. Acest curent al electrolitului accelerează sau întîrzie mișcarea ionilor cînd substanța se aplică excentric față de mijlocul hîrtiei de filtru. Posibilitățile de separare sînt deci și ele influențate de poziția punctului de plecare.

d) *Concentrația probei de analizat.* Se observă că ionii care nu sînt adsorbiți de hîrtia de filtru, migrează cu o viteză independentă de concentrație. Astfel, dacă se folosește ca electrolit o soluție de citrat de amoniu 0,1 *m* la un gradient de potențial de 7 V/cm, se constată că ionul CrO_4^{2-} din proba de analizat, indiferent de concentrația la care se află (*m*/1, *m*/10, *m*/100, *m*/1 000) prezintă aceeași viteză de migrație. Dacă se utilizează ca electrolit o soluție de acid lactic 0,1 *m*, celelalte condiții de lucru menținîndu-se constante, se constată că la concentrații mici ale ionului de analizat se formează zone bine conturate, iar la concentrații mari se observă zone lungi, difuze, ionul fiind adsorbit de hîrtia de filtru. Viteza de migrație descrește cu creșterea concentrației ionului (tabela 6).

Tabela 6

MIGRAȚIA IONULUI CrO_4^{2-} ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA PROBEI DE ANALIZAT

Hîrtie de filtru Whatman nr. 1 Timp : 30′		Tensiunea : 160 V Gradient de potențial : 7 V/cm
Electrolit	Citrat de amoniu 0,1 *m*	Acid lactic 0,1 *m*
CrO_4^{2-} concentrația	CrO_4^{2-} mm	CrO_4^{2-} mm
1 m	−29	−10
0,1 m	−30	−18
0,01 m	−30	−28
0,001 m	−30	−35

e) *Concentrația electrolitului.* S-a urmărit deplasarea ionilor Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} în funcție de concentrația electrolitului, folosind o soluție de citrat de amoniu de diferite concentrații (*m*/50, *m*/20, *m*/10, *m*/5) la un gradient de potențial de 7 V/cm, timp de 30 minute. Se constată pentru toți ionii studiați o variație a vitezei de migrație proporțională cu concentrația soluției de electrolit. După cum rezultă din tabela 7, ionii MoO_4^{2-} și WO_4^{2-} au aceeași viteză de migrație folosind ca electrolit citratul

Tabela 7

MIGRAȚIA IONILOR Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA ELECTROLITULUI

Hîrtie de filtru Whatman nr. 1
2 benzi a 2 cm lățime

Tensiunea: 160 V
Gradient de potențial : 7 V/cm Timp : 30'

Citrat de amoniu concentrația	Intensitatea mA	Punctul de plecare	Cr^{3+} mm	CrO_4^{2-} mm	MoO_4^{2-} mm	WO_4^{2-} mm
m/50	1,4 – 1,8	35 mm spre polul +	+ 5	– 13	– 5	– 7
		" " –	– 5	– 27	– 20	– 20
m/20	2,4 – 3	" " +	+ 12	– 5	+ 2	+ 4
		" " –	– 15	– 27	– 22	– 22
m/10	3 – 4,5	" " +	+ 20	izoelectric	+ 7	+ 7
		" " –	– 20	– 30	– 27	– 27
m/5	5.6 – 8	" " +	+ 28	+ 5	+ 15	+ 15
		" " –	– 27	– 30	– 32	– 32

de amoniu, indiferent de concentrația acestuia. Sînt deci posibile numai separări ale grupelor de ioni Cr^{3+}, CrO_4^{2-} și CrO_4^{2-} de MoO_4^{2-} sau WO_4^{2-}. Posibilitățile de separare pentru amestecurile Cr, CrO_4^{2-}; CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} și CrO_4^{2-} WO_4^{2-} (punctul de plecare deplasat cu 35 mm spre polul +) cresc cu mărirea concentrației electrolitului suport și cresc cu micșorarea concentrației electrolitului, cînd punctul de plecare este deplasat cu 35 mm spre polul —. Este preferabil să se lucreze cu soluții de citrat de amoniu *m*/10 sau *m*/20 deoarece la concentrații mai mari (de exemplu *m*/5) datorită creșterii intensității se produce încălzirea soluției chiar în intervalul scurt de timp necesar separării.

f) *Natura electrolitului.* S-a constatat că natura electrolitului are un rol deosebit de mare în posibilitățile de separare a ionilor. În condiții identice, același ion poate migra cu viteze diferite, poate prezenta un punct izoelectric sau își poate schimba sensul deplasării în funcție de natura electrolitului suport. Din tabela 8 și tabela 9 se vede viteza și ordinea de migrație a ionilor Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} și WO_4^{2-} la un gradient de potențial de 7 V/cm, folosind diferiți electroliți. Rezultă că în aceste condiții se pot obține separări bune pentru amestecul de ioni Cr^{3+}, CrO_4^{2-} în mediu de citrat de amoniu, oxalat de amoniu, tartrat dublu de sodiu și potasiu, clorură de sodiu. Hidroxidul de amoniu, folosit ca electrolit, precipită Cr^{3+} și se obține o zonă deplasată numai pentru ionul CrO_4^{2-}. Acizii lactic și citric dau zone lungi, difuze. Pentru amestecul CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} mediul de citrat de amoniu dă posibilități de separare foarte bune pentru ionii CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, sau CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}; nu se pot separa ionii MoO_4^{2-} de WO_4^{2-} deoarece migrează cu viteze egale, astfel că zonele se suprapun. Separări bune ale ionului MoO_4^{2-} de WO_4^{2-} sau CrO_4^{2-} se obțin folosind ca electrolit clorura de sodiu sau acidul lactic.

Separarea ionilor Cr^{3+}, CrO_4^{2-} se poate vedea în fig. 2 (electrolit citrat de amoniu 0,1 *m*,

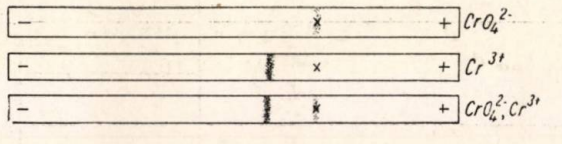


Fig. 2. Separarea ionilor Cr^{3+}, CrO_4^{2-}
Electrolit : citrat de amoniu 0,1 *m*
Timp : 30
Gradient de potențial: 7 V/cm
Hîrtie de filtru Whatman nr. 1.
3 benzi în paralel.

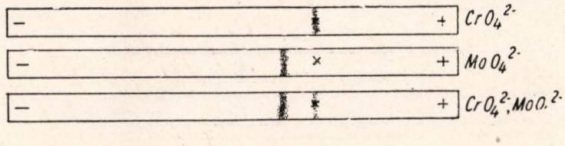


Fig. 3. Separarea ionilor CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}
Electrolit : citrat de amoniu 0,1 *m*
Timp : 1 oră
Gradient de potențial: 7 V/cm
Hîrtie de filtru Whatman nr. 1.
3 benzi în paralel.

timp de 30 minute, gradient de potențial 7 V/cm) cînd CrO_4^{2-} este izoelectric, iar Cr^{3+} este deplasat la valoarea +20 mm, punctul de plecare fiind la 35 mm spre polul +.

Electrocromatogramele din fig. 3 și 4 înfățișează separarea ionilor CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} și

Tabela 8

MIGRAȚIA IONILOR Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} ÎN FUNCȚIE DE NATURA ELECTROLITULUI

Hîrtie de filtru Whatman nr. 1.
Timp: 30

Tensiunea: 160 V
Gradient de potențial: 7 V/cm

Electrolit	Punctul de plecare	Cr^{2+} mm	CrO_4^{2-} mm	MoO_4^{2-} mm	WO_4^{2-} mm
Acid lactic 0,1 *m*	35 mm spre polul +	+10	— 3	+10	— 2
	35 mm spre polul —	—17	—18	—16	—18
Acid citric 0,1 *m*	" " +	+ 7	punct izoelectric	+ 5	punct izoelectric
	" " —	—14	—20	—14	—16
Citrat de amoniu 0,1 *m*	" " +	+ 20	punct izoelectric	+ 7	+ 7
	" " —	—20	—30	—27	—27
Oxalat de amoniu 0,1 *m*	" " +	+ 16	punct izoelectric	punct izoelectric	punct izoelectric
	" " —	—18	—40	—35	—40
Tartrat de sodiu și potasiu 0,1 *m*	" " +	+ 16	— 2	punct izoelectric	punct izoelectric
	" " —	—16	—40	—36	—36
Clorură de sodiu 0,1 *m*	" " +	+ 10	—20	— 7	—20
	" " —	— 7	—50	—35	—45
Fosfat acid de sodiu 0,1 *m*	" " +	punct izoelectric	—12	—15	—15
	" " —	punct izoelectric	—45	—40	—40
Borax 30 g/l	" " +	+ 12	— 2	— 5	—10
	" " —	—12	—32	—32	—32
Borax 15 g/l Acid boric 6 g/l	" " +	+ 14	—12	— 5	—10
	" " —	—14	—40	—32	—40
Hidroxid de amoniu 0,1 *m*	" " +	pp.	— 5	— 2	— 4
	" " —	pp.	—25	—18	—12

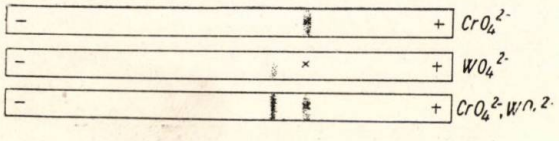


Fig. 4. Separarea ionilor CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}

Electrolit : citrat de amoniu 0,1 *m*
Timp : 1 oră
Gradient de potențial 7 V/cm
Hîrtie de filtru Whatman nr. 1
3 benzi în paralel.

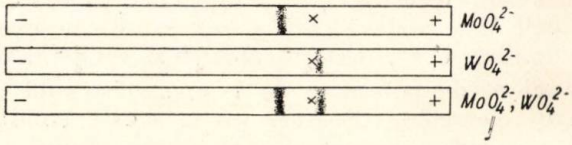


Fig. 5. Separarea ionilor MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}

Electrolit : acid lactic 0,1 *m*
Timp : 1 oră
Gradient de potențial : 7 V/cm
Hîrtie de filtru Whatman nr. 1.
3 benzi în paralel.

CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}, în condițiile descrise mai sus timp de o oră; CrO_4^{2-} prezintă un punct izoelectric, iar ionii MoO_4^{2-} și WO_4^{2-} sînt deplasați la +15 mm. Separarea ionilor MoO_4^{2-} WO_4^{2-} (fig. 5) este posibilă în soluție de acid lactic 0,1 *m*, timp de o oră, la un gradient de potențial de 7 V/cm; ionul MoO_4^{2-} se află la +13 mm, iar WO_4^{2-} la —5 mm.

Separări continue

Separări continue, folosind un cîmp electric aplicat perpendicular față de sensul de irigare a hîrtiei de filtru cu electrolit, au fost efectuate de Svensson și Brattsten [40] Grassmann și Hannig [41], Durrum [42], Sato și colaboratori [43], Lederer [44].

Pe baza rezultatelor obținute în electrocromatografia zonală discontinuă a ionilor Cr^{3+} CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} s-au făcut încercări de separare continuă a acestor ioni. S-a construit celula de electrocromatografie continuă (fig. 6) după indicațiile din literatură. Hîrtia de filtru Whatman nr. 1 (20 x 22 cm), tăiată după cum se vede în fig. 7 și îmbibată cu electrolit, este introdusă cu partea ei superioară într-un vas lung în care se află electrolitul. O fișie de hîrtie îngustă (o limbă) tăiată din bucata de hîrtie de filtru este introdusă în fiola ce conține amestecul de separat. Astfel hîrtia de filtru este alimentată pe toată lățimea cu soluție de electrolit, iar într-un punct convenabil ales cu amestecul de analizat. La partea inferioară

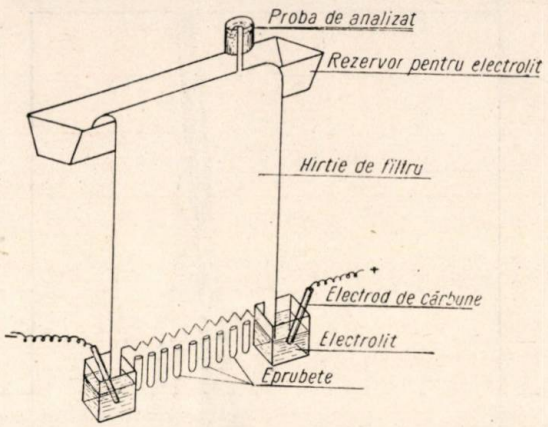


Fig. 6. Celulă de electrocromatografie continuă pe hîrtie

Tabela 9

ORDINEA DE MIGRAȚIE ÎN FUNCȚIE DE NATURA ELECTROLITULUI LA SEPARĂRILE AMESTECURILOR DE IONI Cr^{3+}, CrO_4^{2-} și CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}

Electrolit	Proba de analizat	Ordinea de migrație	Observații
Citrat de amoniu 0,1 *m*	Amestec Cr^{3+}, CrO_4^{2-}	— $\overset{CrO_4}{Cr}$: +	Separare foarte bună
		— : Cr, CrO_4 +	,, ,, ,,
Oxalat de amoniu 0,1 *m*	,, ,, ,,	— $\overset{CrO_4}{Cr}$: +	,, ,, ,,
		— : Cr CrO_4 +	,, ,, ,,
Tartrat de sodiu și potasiu 0,1 *m*	,, ,, ,,	— Cr : CrO_4 +	,, ,, ,,
		— : Cr, CrO_4 +	,, ,, ,,
Clorură de sodiu 0,1 *m*	,, ,, ,,	— Cr : CrO_4 +	,, ,, ,,
		— : Cr, CrO_4 +	,, ,, ,,
Citrat de amoniu 0,1 *m*	Amestec CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}	— $\overset{CrO_4}{(WO_4, MoO_4)}$: +	Separare foarte bună pentru CrO_4, MoO_4 sau CrO_4, WO_4. Zonele MoO_4, WO_4 se suprapun.
		— : (CrO_4 MoO_4 WO_4) +	Zonele CrO_4, MoO_4, WO_4 se suprapun.
Clorură de sodiu 0,1 *m*	,, ,, ,, ,,	— : MoO_4,(CrO_4,WO_4) +	Separare bună pentru MoO_4, CrO_4 sau MoO_4, WO_4. Zonele CrO_4, WO_4 se suprapun.
		— : MoO_4, (CrO_4,WO_4) +	Separare bună pentru MoO_4, CrO_4 sau MoO_4, WO_4. Zonele CrO_4, WO_4 se suprapun.
Acid lactic 0,1 *m*	,, ,, ,, ,,	— MoO_4 : (CrO_4,WO_4) +	Separare bună pentru MoO_4, CrO_4 sau MoO_4, WO_4. Zonele CrO_4, WO_4 se suprapun.
		— : MoO_4, (CrO_4, WO_4) +	Separare bună pentru MoO_4 CrO_4 sau MoO_4, WO_4. Zonele CrO_4, WO_4 se suprapun.

Polaritatea electrozilor este indicată prin + și − ; punctul de plecare prin : Zonele incomplet separate prin ( ).

două fîşii decupate din foaia de hîrtie de filtru sînt introduse în două vase ce conţin soluţia de electrolit şi unde sînt introduşi şi electrozi de cîrbune. Un cîmp electric este aplicat per-

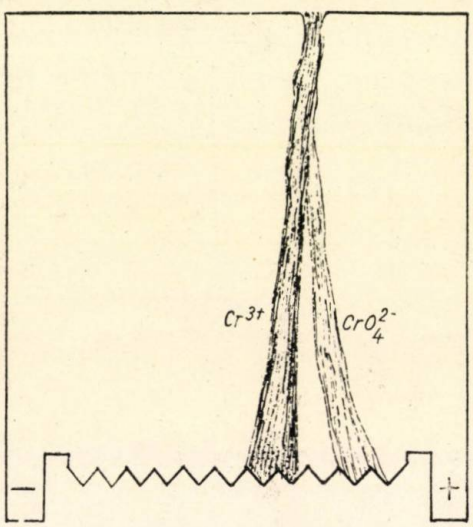


Fig. 7. Separarea continuă a ionilor Cr^{3+},CrO_4^{2-}

pendicular pe sensul de curgere al electrolitului. În această celulă produsele de electroliză nu impurifică hîrtia de filtru. Fiecare substanţă se deplasează astfel sub acţiunea combinată a cîmpului electric şi fluxului lichid. Hîrtia fiind permanent alimentată cu substanţa de analizat, se formează un fascicol de benzi de substanţă, care pornesc din punctul de alimentare. Printr-o serie de creneluri decupate la partea inferioară a foii de hîrtie, electrolitul se scurge, antrenînd diversele fracţiuni, corespunzătoare diferitelor benzi de substanţă. La partea inferioară a electrocromatogramei o serie de eprubete mici permit culegerea fracţiunilor. Folosind ca electrolit citratul de amoniu 0,1 *m* pentru amestecul de Cr^{3+}, CrO_4^{2-}; CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} şi CrO_4^{2-} WO_4^{2-} şi acidul lactic 0,1 *m* pentru amestecul MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} s-au obţinut separări continue bune şi s-au putut culege fracţiunile respective.

Concluzii

1. S-a construit o celulă de electrocromatografie orizontală, cu două cadrane pentru urmărirea directă a deplasării ionilor coloraţi.

2. S-a urmărit influenţa a diferiţi factori: timp, gradient de potenţial, poziţia punctului de plecare, concentraţia probei de analizat, concentraţia electrolitului şi natura electrolitului, asupra vitezei de migraţie a ionilor Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}.

3. Deplasarea ionilor este proporţională cu timpul, iar posibilitatea de separare creşte în timp, în special la gradiente de potenţial mai mari.

4. Migraţia ionilor studiaţi este proporţională cu tensiunea aplicată. Cele mai bune separări se obţin la tensiuni ridicate.

5. Viteza de migraţie este influenţată de poziţia punctului de plecare, datorită fluxului lichid care se produce ca urmare a evaporării electrolitului. Acest curent accelerează sau întîrzie mişcarea ionilor dacă ametecul iniţial este aplicat excentric faţă de mijlocul benzii de hîrtie de filtru, spre polul + sau spre polul —. Separările depind şi ele de poziţia punctului de plecare.

6. Ionii care nu sînt adsorbiţi de hîrtia de filtru, migrează cu viteze independente de concentraţia lor (electrolit citrat de amoniu 0,1 *m*); ionii adsorbiţi, la concentraţii mici ale ionului de analizat, formează zone definite, iar la concentraţii mari zonele devin lungi şi difuze (electrolit acid lactic 0,1 *m*).

7. Viteza de migraţie a ionilor studiaţi variază proporţional cu concentraţia soluţiei de electrolit. Cele mai bune separări se obţin la concentraţii de 0,1 *m* citrat de amoniu şi acid lactic.

8. Deplasarea ionilor depinde în mare măsură de natura electrolitului. Acelaşi ion se poate comporta catodic, anodic sau izoelectric, prin schimbarea soluţiei de electrolit.

9. S-au obţinut separări foarte bune ale grupelor de ioni Cr^{3+}, CrO_4^{2-}; CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}; CrO_4^{2-},WO_4^{2-} folosind ca electrolit citratul de amoniu 0,1 *m* şi a ionilor MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} utilizînd ca electrolit acidul lactic 0,1 *m* la un gradient de potenţial de 7 V/cm. Ca suport inert s-a întrebuinţat hîrtia de filtru Whatman nr. 1. Timpul scurt (30 minute — o oră) face ca această metodă de separare să fie rapidă.

10. S-au făcut încercări de separare continuă a ionilor de mai sus, folosind datele experimentale obţinute în electrocromatografia discontinuă unidimensională. S-au obţinut separări bune la amestecuri formate din aceleaşi grupe de ioni.

Bibliografie

1. Wieland T. şi Fischer E. *Naturwiss*, 35, 29, 1948
2. Durrum E. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2943, 1950.
3. Biserte G. *Biochim. Biophys. Acta* 4, 416, 1950.
4. Cremer H. şi Tiselius A., *Biochem. Z.* 320. 273, 1950.
5. Mc Donald J., Urbin M. C. şi Williamson M. B. *Science*, 112 227, 1950.
6. Lederer M. şi Ward F. *Anst. J. Sci.*, 13, 114, 1951.
7. Anderson J. şi Lederer M. *Anal. Chim. Acta*, 6, 472, 1952.
8. Lederer M. *Chem et Ind.* 1481, 1954.
9. Strain H. şi Murphy G. *Anal. Chem.* 24, 50, 1952.
10. Maki M. *Japan Analyst*, 3, 39, 1954.
11. Nakano S. *J. Chem. Soc. Japan*, 73, 912, 1952.
12. Ohara E. şi Nagai H. *J. Chem. Soc. Japan*, 73, 924, 1952.
13. Brom F. *Chem. Listy* 49, 938, 1955.
14. Vesely F., Smirous F. şi Veprek-Siska J. *Chem. Listy* 49, 1661, 1955.

15. Ohara E. şi Nagai H. *J. Chem. Soc. Japan* 76,291, 1955.
16. Bosch (de) F., Condal L. şi Montagut S.. *Afinidad*, 33, 10, 1956.
17. Harasawa S. şi Sakamoto T. *J. Chem. Soc. Japan*, 75, 229, 1954.
18. Kraus K. şi Smith G. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4329, 1950.
19. Kawamura A., Okamura H, şi Kaneko N. *Japan Analyst* 4, 158, 1955.
20. Maki M. *Japan Analyst* 3, 393, 1954.
21. Maki M. *Japan Analyst* 4, 217, 1955.
22. Maki M. *Japan Analyst* 4, 302, 1955.
23. Maki M. *Japan Analyst* 4, 377, 1955.
24. Strain H. *Anal. Chem.* 24, 356, 1952.
25. Sato T., Diamond H., Norris W. şi Strain H., *J. Am. Chem. Soc.* 74, 6154, 1952.
26. Sato T., Norris W. şi Strain H. *Anal. Chem.* 26, 267, 1954.
27. Lederer M. *Compt. rend.* 236, 200, 1953.
28. Yasunaga S. şi Shimomura O. *J. Pharm. Soc. Japan*, 74, 62 1954.
29 Engelke J., Strain H. şi Wood S. *Anal. Chem.* 26, 1864, 1954.
30. Wood S. şi Strain H., *Anal. Chem.* 26, 1869, 1954.
31. Maki M. *Japan Analyst* 3, 311, 1954.
32. Sato T., Norris W. şi Strain H. *Anal. Chem.* 27, 521, 1955.
33. Sato T., Kisieleski W., Norris W. şi Strain H. *Anal. Chem.* 25, 438, 1953.
34. Lederer M. şi Ward F. *Anal. Chim. Acta* 6, 355, 1952.
35. Harasawa S. şi Sakamoto T. *J. Chem. Soc. Japan* 74, 862, 1953.
36. Seiler H., Artz K. şi Erlenmayer H., *Helv. Chim. Acta* 39, 783, 1956.
37. Evans G. şi Strain H. *Anal. Chem.* 28, 1560, 1956.
38. Yasunaga S. şi Shimomura O. *J. Pharm Soc. Japan* 74, 66, 1954.
39. Achiwa S. *J. Elektrochem Soc. Japan*, 24, 13, 1956.
40. Swensson H. şi Brattsten I. *Arkiv. Kemi* 1, 401, 1949.
41. Grossmann W. şi Hannig K. *Naturwiss.* 37, 397, 1950.
42. Durrum E. L. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 4875, 1951.
43. Sato T., Norris P. Strain H. *Anal. Chem.* 24, 776, 1952.
44. Lederer M., *Anal. Chim. Acta* 11, 145, 1954.

SEPARAREA ŞI DOZAREA ACETILENELOR SUPERIOARE, REZULTATE PRIN CRACAREA GAZULUI METAN ÎN ARC ELECTRIC, PRIN METODA DE CROMATOGRAFIE DE REPARTIŢIE GAZ-LICHID

Chim. H. Gunesch şi Renate Stadtmüller

În dezvoltarea economiei naţionale, o latură nouă a industriei chimice o constituie valorificarea gazului metan în sinteze organice. Prin cracarea gazului metan în arc electric se obţin pe lîngă acetilenă, o serie de hidrocarburi alchilice nesaturate ca: metil-acetilenă, vinil-acetilenă, etil-acetilenă, diacetilenă etc. Aceste substanţe, care în momentul de faţă nu sînt altceva decît otrăvurile catalizatorului de acetaldehidă în sinteza Cucerov, sînt prin caracterul lor nesaturat substanţe foarte preţioase ca punct de plecare în diferite sinteze organice. Separarea, identificarea şi dozarea lor constituie astfel o problemă, care prin rezolvarea ei, permite pe deoparte controlul secţiei de purificare a acetilenei, cît şi obţinerea unor indici preţioşi în problema otrăvirii catalizatorului de acetaldehidă, iar pe de altă parte, deschide drumuri noi de sinteză.

Literatura disponibilă, cu excepţia cîtorva articole cu caracter informativ, nu indică metode de analiză calitative şi cantitative ale acestor substanţe. Astfel, Luisa Nebbia şi Basilio Pagani publică în decembrie 1954 o metodă cromatografică colorimetrică, care foloseşte ca principiu precipitarea acetilenelor superioare cu ionul cupros. Această metodă, datorită solubilităţii mici a acetilurilor, a furnizat indicaţii calitative fără a da posibilitatea unei determinări cantitative.

Datele ce le posedăm de la Hüls (R. F. G.) indică analiza acestor substanţe cu ajutorul spectrografului de masă.

Metoda germană descrisă în Angew. Chemie 21.53 p. 557 — 560, şi redată în „Metode de analize a gazelor de cracare şi acetilenei concentrate" din metodologia sovietică a gazelor pirolizei oxidative, şi care constă în principiu prin oxidarea diacetilenei la diacetal, cracarea acestuia în diacetil, formarea dimetilglioximei şi precipitarea acesteia cu o sare de nichel, este o metodă greoaie, cu multe operaţiuni, deci posibilităţi de eroare, care durează mult timp (aproximativ 16 — 20 ore o determinare) şi prin care se determină numai diacetilena, respectiv monovinil-acetilena.

Faţă de aceste metode de analiză a acetilenelor superioare am elaborat o metodă de analiză rapidă, comodă, sensibilă şi ieftină, care folosind mijloacele existente în întreprinderea noastră, a înlocuit spectrograful de masă sau altă aparatură scumpă din import.

Metoda folosită: Amestecul de analizat se trece în stare de vapori peste o coloană cromatografică umplută cu un material inert cu o suprafaţă mare şi care este îmbibat cu un lichid specific. Fiecare component care trece transportat de un gaz inert este împărţit într-o fază gazoasă (în spaţiile libere) şi într-o fază dizolvată (în lichidul respectiv). Într-un sistem dat, afinitatea unui component de a trece în starea dizolvată este o mărime caracteristică pentru acest component şi este dată de coeficientul de repartiţie între aceste două faze:

$$\alpha = \frac{\text{concentraţia în faza staţionară}}{\text{concentraţia în faza mobilă}}$$

Astfel, deoarece vitezele respective ale componenților de-a lungul coloanei diferă și izoterma de adsorbție a fiecărui component variază liniar, diagramele ce se obțin sînt simetrice. Astfel, spre deosebire de aplicarea obișnuită a cromatografiei, care se bazează numai

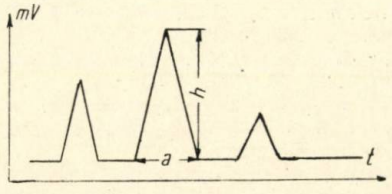


Fig. 1.

pe adsorbție, intervin toate tipurile de legătură ca: polaritatea, forțele Van der Waals, legături de hidrogen etc, . Aceste mecanisme multilaterale constituie tocmai generalitatea metodei cromatografice de repartiție gaz-lichid. Pentru o problemă de separare dată, se poate găsi de obicei un lichid potrivit care folosește la maximum diferențele de legătură ale componenților de separat și care astfel duce la o separare netă.

Prin alegerea unui solvent potrivit se pot separa substanțe cu punct de fierbere foarte apropiat sau chiar substanțe ce formează amestecuri azeotrope.

Substanțele astfel separate, trec succesiv prin aparatul de detectare (celulă de conductibilitate termică, interferometru, azotometru etc.) și reprezentînd grafic variațiile recepționate în funcție de timp se obține un grafic conform fig. 1.

Avantajele acestei metode sînt totala reversibilitate a fenomenului de adsorbție și astfel, posibilitatea folosirii aceleeași coloane de nenumărate ori, cît și ușurința de calculare a suprafeței sub clopot.

Analiza calitativă

Determinarea calitativă a unei substanțe date este timpul apariției maximului curbei, de la introducerea probei în coloană. Acest „timp de reținere" nu este numai în funcție de lichidul întrebuințat, ci mai depinde de o serie de factori și anume:

— temperatura coloanei cromatografice;
— calitatea gazului de eluare;
— presiunea înaintea coloanei și căderea de-a lungul acesteia;
— spațiul mort;
— dimensiunea coloanei;
— calitatea și densitatea materialului inert.

Toți acești factori nu complică cu nimic determinarea, deoarece menținerea lor la o valoare constantă este ușor de realizat și astfel, timpul apariției substanței de cercetat în instrumentul de detectare este o caracteristică ca și punctul de fierbere sau densitatea ei.

Unii autori susțin că logaritmul „timpului de reținere" variază liniar cu numărul atomilor de carbon ale substanțelor de cercetat. Este astfel posibilă determinarea practică a numărului atomilor de carbon la substanțe cu structură necunoscută.

Datorită faptului că componenții apar în mod succesiv, pot fi captați la ieșirea din aparatura cromatografică și identificați pe o altă cale adecvată.

Analiza cantitativă

Determinarea cantitativă se rezumă la evaluarea suprafeței închise sub clopotul înregistrat. Acest lucru se poate efectua prin:

— asimilarea curbei cu clopotul lui Gauss și integrarea acestuia;
— calcularea suprafeței prin formula lui Simpson;
— planimetrie;
— tăierea curbei cu foarfeca și cîntărirea ei;
— la determinări nu prea precise, prin calcularea suprafeței după formula unui triunghi isoscel.

Date experimentale

Întrucît stația noastră nu posedă o celulă de măsurare a conductibilității termice, am elaborat o metodă cromatografică folosind ca instrument de detectare un interferometru.

Deoarece cantitatea totală de acetilene superioare în gazele cracate este de 1%, dintre care diacetilena constituie aproximativ 0,5%, pentru a putea percepe și ceilalți componenți, am fost nevoiți de a condensa la —78°C acetilenele superioare dintr-o cantitate mai mare de gaz (2 litri). Condensatul a fost evaporat trecînd gazul eluant prin spirala de condensare și introdus astfel în sistemul de coloane. Deoarece metilacetilena la temperatura de —78°C are o tensiune de vapori încă apreciabilă, s-a introdus o coloană mică suplimentară la capătul spiralei de condensare pentru a adsorbi vaporii necondensați.

Aparatura folosită

Gazul de analizat este luat din gazometrul *1*, uscat pe clorură de calciu din tubul *2* și măsurat cu biureta *3* (lichidul de închidere mercur). Prin capilara *4* și robinetele R_2, R_3, R_4, R_{10} și R_{11} (R_{11} comunicînd cu exteriorul), se trec foarte încet circa 2 litri de gaz (măsurat precis) prin spirala de răcire *5*, scufundată într-un vas Dewar la —78°C. (Înaintea măsurării se spală porțiunea $R_1 - R_{10}$ cu gazul de analizat).

După ce s-a stabilit în interferometru, punctul zero, trecînd prin ambele cuve gazul eluant cu un debit de 1,5 l/h, se schimbă poziția robineților R_9, R_3, R_{11} și R_5 în așa fel încît gazul eluant trece acum prin spirala de condensare. În același timp, se îndepărtează vasul Dewar.

Astfel, acetilenele superioare intră în coloana cromatografică *12*, de o lungime de 2 m şi diametru 4 mm, umplută cu oxid de aluminiu calcinat la 1 000°C şi îmbibat cu 40% ulei detrans-

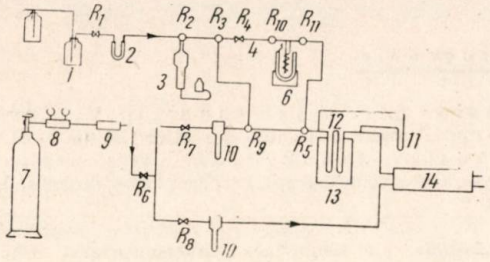


Fig. 2.

1 — gazometru; *2* — tub clorură de calciu; *3* — biuretă de gaz; *4* — capilară; *5* — spirală de condensare; *6* — vas Dewar; *7* — bombă de hidrogen; *8* — regulator de presiune; *9* — stabilizator de presiune; *10* — fluometre; *11* — manometru; *12* — sistemul de coloane; *13* — termostat; *14* — interferometru.

formator (sau dioctilftalat) şi scufundată în termostatul *13*, ţinut la o temperatură de 25°C. Părăsind coloana, componenţii intră an trenaţi

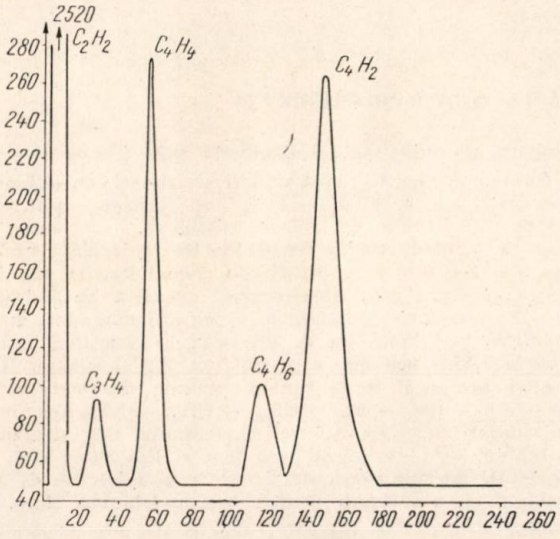


Fig. 3

de gazul eluant (hidrogen) în mod succesiv în interferometru. Măsurînd timpul şi variaţiile benzilor de interferenţă am obţinut următorul grafic, conform fig. 3.

Gaze concentrate

Rădăcina pătrată din valoarea suprafeţei incluse sub clopot, dă timpul şi variaţia medie a benzilor de interferenţă cu ajutorul cărora se obţine procentajul substanţei cercetate, trecut cu un debit cunoscut prin interferometru :

$$\% = \frac{100 \cdot \lambda \cdot h}{I(n_2 - n_1)}$$

în care :

λ este lungimea de undă folosită ;
h — numărul benzilor de interferenţă ;
I — lungimea cuvei folosite, în mm ;
n_2 — indicele de refracţie a substanţei căutate ;
n_1 — indicele de refracţie a gazului de eluare.

Introducînd debitul şi raportînd valoarea cantităţii trecute prin interferometru la cantitatea totală luată la analiză, se obţine concentraţia în amestecul iniţial :

$$g/m^3 = \frac{\lambda \cdot h \cdot Q \cdot t \cdot G \cdot 1\,000}{I(n_2 - n_1)\, V \cdot v}$$

în care :

Q este debitul gazului de eluare, în l/h ;
t — timpul mediu, în h ;
G — greutatea moleculară a componentului respectiv ;
V — volumul molar al componentei, în l ;
v — volumul luat la analiză, în l.

Rezultate cantitative

Gaze diluate		*Gaze concentrate*	
1. Metil-acetilenă	1,05 g/m³	Metil-acetilenă	6,45 g/m³
2. Vinil-acetilenă	4,85 g/m³	Vinil-acetilenă	35,05 g/m³
3. Etil-acetilenă	2,35 g/m³	Etil-acetilenă	14,44 g/m³
4. Diacetilenă	9,64 g/m³	Diacetilenă	65,08 g/m³

Primele încercări s-au făcut pe o coloană de silicagel, însă aceste încercări au fost curînd abandonate, deoarece silicagelul are o acţiune de polimerizare asupra acetilenelor superioare.

Identificarea componenţilor s-a făcut cu reactivul Ilosvay la ieşire din interferometru şi anume :

acetilenă	roşu-violet
metil-acetilenă	galben deschis
vinil-acetilenă	galben vioi
diacetilenă	orange

apoi prin oxidarea diacetilenei separate în prezenţa oxidului de mercur la dimetildicetonă (diacetil), trecerea acesteia în dimetilglioximă şi precipitarea ei cu o sare de nichel. Vinil-acetilena s-a identificat în acelaşi mod oxidînd în prealabil vinil-acetilena la diacetilenă. Componenţii se mai pot deduce după ordinea punctelor de fierbere :

Metil-acetilenă	−27,5°C
Vinil-acetilenă	+ 5,8°C
Etil-acetilenă	+ 8,5°C
Diacetilena	+ 9,5°C

Concluzii

Avantajele acestei metode de cromatografie de repartiţie gaz-lichid sînt în rezumat următoarele :

1. Generalitatea acestei metode. Orice amestec volatil organic se poate descompune în

componenţii săi şi aceştia se pot identifica şi doza chiar în concentraţii extrem de mici.

2. Aparatura necesară este simplă şi ieftină.

3. Această metodă nu necesită personal cu pregătire specială.

4. Operaţia de separare durează minute faţă de distilările obişnuite, care de multe ori durează ore şi zile întregi.

5. Componenţii separaţi se obţin la ieşirea din aparatură.

6. Totala reversibilitate a fenomenului de adsorbţie şi posibilitatea folosirii aceleiaşi coloane de nenumărate ori.

7. Independenţa metodei cantitative faţă de dexteritatea operatorului.

8. Lipsa necesităţii etalonării aparaturii cu amestecuri cunoscute.

9. Posibilitatea automatizării acestei analize, în cazul cînd se foloseşte drept instrument de detectare o celulă de măsurare a conductibilităţii termice.

Aplicarea acestei metode în cazul acetilenelor superioare, a rezolvat problema analizei complete a gazelor de reacţie, în procedeul crăcării gazului metan prin arc electric, a însemnat un control asupra secţiei de purificare a acetilenei şi a deschis drumul spre valorificarea acestor substanţe.

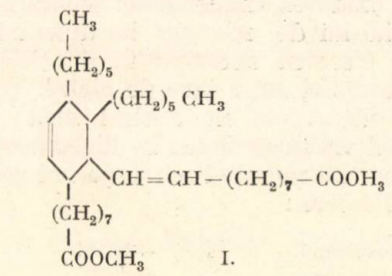
Laboratorul de cercetări al Staţiei Chimice Experimentale nr. 2.

Bibliografie

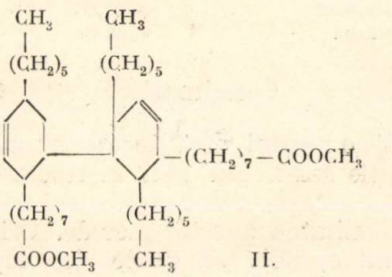
1. Bresler S. E. şi Samsonov G. V., *„Teoria cromatografiei"* Analele Romîno-Sovietice Chimie 3, 41, 1956.
2. Jaroslav Janàk Brno, *„Neue Wege der Gasanalyse,* Gaschromatographie". Chemische Technik 3, 125, 1956.
3. D. K. 66.012.1, *„Gas—Flüssigkeits—Verteilungschromatographie,* ein neuartiges Analysenprinzip. Chemiker Zeitung 16, 522, 1956.
4. Röck H., *Gaschromatographie und extraktive Destilation"* Chemie Ingineur Technik 7, 489, 1953.
5. Krüger R., Gössl T., *„Analytische Bestimmung des Diacetilen und des Monovinilinacetilen,* Angew. Chemie 21, 557 — 560, 1953.
6. Hausdorff H. H. *„Frattometria di vapore"* Perkin Mimer Helvetia Zurigo, Sonnenstrasse 30.
7. Nebbie L., Pagani P., *„La determinazione chromatografica dell' acetilene e dell' diacetilene in presenza degli acetileni monosostituiti,* La Chimica e L'Industria mart. 200 — 201, 1955.

RAŞINI POLIAMIDICE PE BAZĂ DE ACIZI GRAŞI POLIMERIZAŢI

Poliamidele nylon şi perlon au pînă în prezent numai o întrebuinţare foarte limitată ca răşini sintetice pentru lacuri, pe de o parte din cauza punctului de topire prea ridicat (200 ... 250°C,) pe de altă parte din cauza lipsei de solubilitate în solvenţi uzuali. Un nou tip de poliamidă care poate fi întrebuinţat cu succes ca răşină sintetică pentru lacuri se obţine prin consendarea diaminelor şi triaminelor inferioare cu acizii bibazici, care se formează la polimerizarea termică a acizilor graşi nesaturaţi. Ca acizi graşi se pot folosi acid linolic, linolenic, eleostearinic sau acid ricinoleic deshidratat. La polimerizarea termică a acestor acizi se formează mai ales acizi dimeri şi trimeri. Pentru polimerizare se recomandă folosirea esterului metilic şi nu a acidului liber. Din esterul metilic al acidului 9,11-linolic se obţin de exemplu un acid dimer (I) şi un acid trimer (II) cu următoarele formule :



I.



II.

Legăturile duble pot fi eliminate prin hidrogenare.

Prin reacţia acestor acizi dimeri şi trimeri cu etilendiamină, $H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$, se formează prin condensare răşini dure, de culoare deschisă, cu puncte de topire în jurul de 100°C. Greutatea lor moleculară variază între 3 000—9 000 şi se dizolvă în alcool butilic sau izopropilic, precum şi în amestecurile acestora cu hidrocarburi. Dacă se întrebuinţează în loc de etilendiamină, amine cu catene mai lungi, ca de exemplu hexametilendiamină, se obţin răşini mai moi care însă nu sînt lipicioase. Dacă se întrebuinţează drept compus aminic dietilentriamină, $H_2N-CH_2 - CH_2 - NH - CH_2 - CH_2 - NH_2$ sau compuşi similari superiori, ca trietilentetramină sau tetraetilenpentamină, se obţin răşini mai moi şi lipicioase, care au proprietăţi adezive excelente şi care pot fi folosite de asemenea şi ca plastifianţi pentru poliamidele mai dure.

Poliamidele de mai sus pot fi modificate prin condensare simultană cu acizii graşi bibazici cu greutăţi moleculare mai mici ca de exemplu acid sebacic. Se obţin răşini cu puncte de topire mai ridicate însă cu o solubilitate mult mai scăzută.

Condensarea acidului gras polimer cu amină se execută întîi la 100 ... 140°C şi apoi la 200 ... 220°C, într-o atmosferă inertă, deoarece prezenţa oxigenului cauzează colorarea şi gelificarea masei de reacţie. Răşinile sînt cunoscute sub denumirea comercială versamide.

Răşinile poliamidice pe bază de acizi graşi polimerizaţi se întrebuinţează actualmente pentru adezive şi lacuri. O folosire specială constă în fabricarea lacurilor alchidice tixotrope, care au o consistenţă solidă şi care devin printr-o simplă agitare lichide. În acest scop răşinile alchidice (sau uleiurile fierte sau modificate) se încălzesc cu 1—5% versamide la 200 ... 300°C, un timp scurt, pînă la obţinerea efectului tixotrop maxim. Combinaţiile de lacuri, care conţin atît răşini epoxilice, cît şi versamide sînt avantajoase şi sînt compatibile cu galben de zinc şi cu oxid de zinc. Aceste combinaţii pot servi, de asemenea, ca adezivi termorigizi.

(După „Chemische Rundschau" nr. 5, 1957)

DOZAREA POLAROGRAFICĂ A BIOXIDULUI DE SULF DIN AER

E. Zvîncă - Selegean, L. Cariadi şi N. Racoveanu

UNUL din cele mai răspîndite gaze, ce impurifică atmosfera centrelor populate este bioxidul de sulf.

Acesta ia naştere, fie din arderea combustibilului ce conţine sulf (cărbune, păcură sulfuroasă, cocs), sau în centrele industriale, din prăjirea minereurilor cu sulf.

Concentraţiile importante la care poate ajunge acest gaz în aerul atmosferic au impus cercetări serioase pentru stabilirea măsurilor de protecţie sanitară a aerului atmosferic, în scopul de a reduce impurificarea aerului şi efectele dăunătoare asupra populaţiei. Astfel pe linie de igienă comunală s-a urmărit în primul rînd cunoaşterea concentraţiei gazelor din jurul centrelor industriale şi găsirea celor mai specifice şi mai precise metode de dozare a SO_2, şi în al doilea rînd, controlul SO_2, în urma măsurilor de neutralizare sau diluare a gazelor eliminate şi captate în diferite instalaţii de absorbţie.

Studiul prezentat pune în evidenţă avantajele metodei polarografice în comparaţie cu o serie de metode chimice şi fizico-chimice, aşa cum rezultă din tabela care va fi comentată mai departe.

In literatura de specialitate polarografică, sînt puţine date asupra dozării SO_2 din sulfiţi sau sub formă gazoasă.

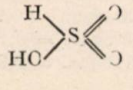
Astfel în *Polarographische Arbeitsmethoden — Stackelberg* [1], la capitolul III se arată că se poate obţine pentru sulfuri în soluţie acidă o treaptă care începe la $-0{,}2$ V. În soluţii neutre sau slab alcaline, netamponate, se obţine o a doua treaptă la $-1{,}2$ V.

După Kolthoff şi Miller [2], potenţialul de depolarizare a SO_2 este la $-0{,}34$ V, la un pH $= 0$ şi $-0{,}42$ V la un pH $= 1$.

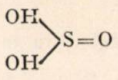
Înălţimea treptei şi înclinaţia ei corespund la o reducere de forma:

$$SO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2SO_4 \text{ (acid sulfoxilic)}.$$

La pH $= 2$, înălţimea treptei scade datorită unei forme tautomere nereductibile, probabil de tipul:

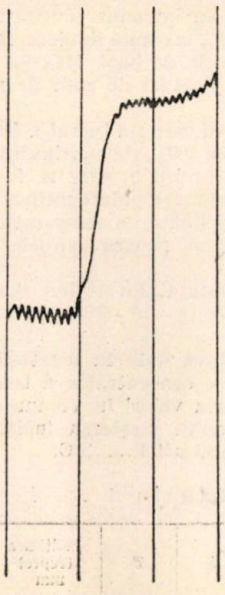


care stă în echilibru nestabil faţă de forma reductibilă:

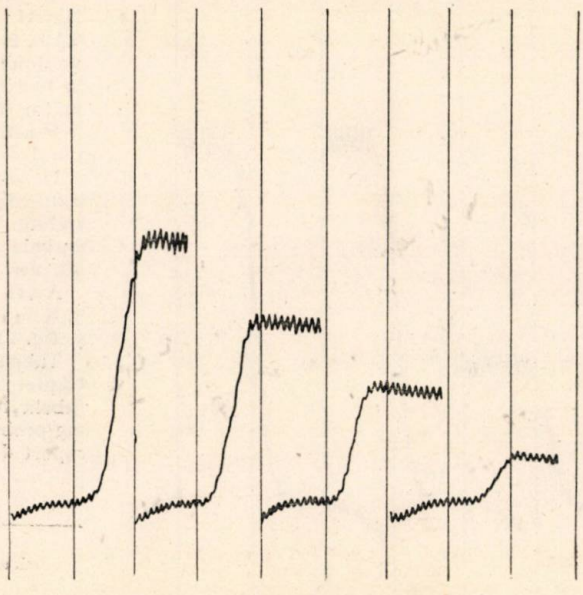


Autorii propun deci pentru determinarea SO_2, o soluţie acidă de electrolit indiferent de 0,1 *n*, pînă la maximum 1 *n*.

În studiul prezent, dintre metodele polarografice de dozare a bioxidului de sulf, am aplicat metoda studiată de *O.I. Batmanova* şi publicată în revista „Ghighiena i Sanitaria" nr. 12 din 1951, p. 17—20 [3], metodă ce se bazează tot pe reducerea SO_2 în mediu acid.



Polarograma 1: 320 γ SO_2 ad 5 ml 0,1 *n* HCl + roşu de metil *S* = 1/30 T° = 18° h = 30 m



Polarograma 2.

Curba nr.	Concentraţia γ/SO_2	Înălţimea mm
1	250	46
2	200	30
3	150	20
4	100	8

Polarograma 1 reprezintă curba reprodusă în condiţiile de lucru propuse de autoare. Recolta SO_2 s-a făcut în mediu apos şi polarografierea în soluţia de bază 0,1 *n* HCl. Potenţialul de depolarizare este de $-0{,}3$ V, după datele de literatură. Curba este bine înscrisă şi uşor măsurabilă.

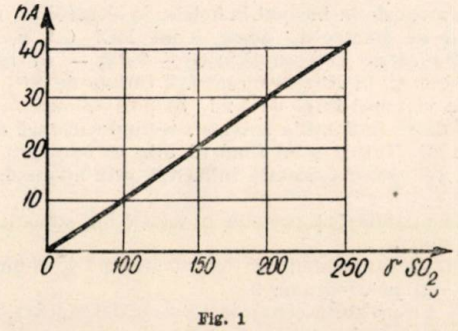


Fig. 1

Pentru valabilitatea determinărilor polarografice, autoarea a făcut un studiu al dependenţei concentraţiei sulfitului de sodiu în soluţie de bază de HCl 0,1 *n*, în raport cu valoarea curentului de difuziune, exprimat prin înălţimea curbei polarografice.

Acest studiu a fost reluat şi de noi, păstrînd condiţiile de lucru descrise în revistă.

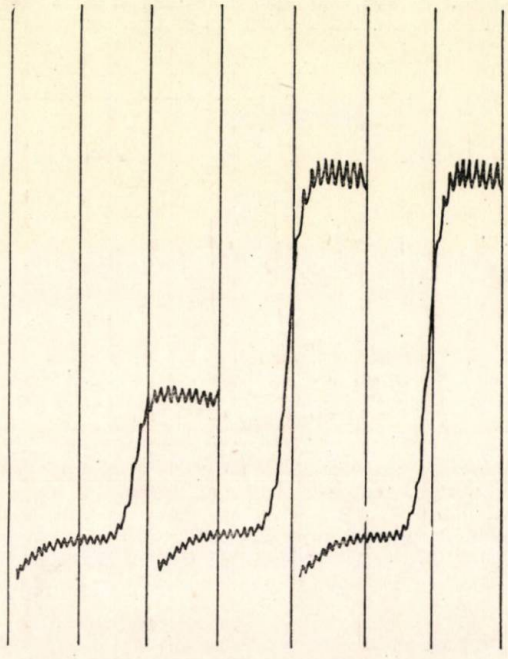
S-a obţinut polarograma 2, cu patru curbe, cu concentraţii diferite de SO_2.

Din această figură se constată că proporţionalitatea dintre aceste valori se poate exprima printr-o linie ce trece prin originea axelor (fig. 1).

Acest fapt a permis stabilirea condiţiilor de experimentare expuse mai departe.

Modul de lucru

a) *Pregătirea etaloanelor.* Etaloanele s-au preparat dintr-o soluţie apoasă de SO_2, obţinută în laborator prin barbotarea în diferite soluţii absorbante, a SO_2, preparat din sulfit de



Polarograma 3. Curba *1*. 0,10 ml sol SO_2 = 160 mg SO_2, 0,25 alcool, ad. 5 ml HCl 0,1 *n*, 2 picături roşu de metil 0,1% S = 1/50 T = 18° h = 20 mm. Curba *2*. 0,20 ml. sol. SO_2 = 320 mg SO_2 S = 1/50 h = 53 mm. Curba *3*. 0,20 ml sol SO_2 = 320 mg SO_2 cu stabilizator S = 1/50 h = 53 mm.

sodiu şi acid sulfuric concentrat, păstrîndu-se diluţiile folosite de autoare, şi anume : 0,010, 0,008, 0,006, 0,004 *m* soluţii cu care s-au înscris curbele din polarograma 2.

Controlul concentraţiei de SO_2 s-a făcut iodometric şi nefelometric (în acest caz folosind etaloane de K_2SO_4).

b) *Dozarea polarografică.* Din soluţia de SO_2 în apă se fac diluţiile indicate mai sus, adică se pipetează volume ce variază de la 0,4 ml la 1 ml.

Se adaugă de la început în fiolele de electroliză, un volum constant de electrolit, adică 3 ml HCl 0,1 *n*, apoi apă şi cîte 2 picături de roşu de metil — 0,1 % — ca suprimător de maxime şi la sfîrşit concentraţii variate de SO_2, ajungîndu-se la volumul final de 5 ml. Se polografiază în prezenţa aerului după indicaţiile autoarei, nefiind necesară eliminarea oxigenului. Totuşi ştiut fiind că SO_2 se oxidează în aer şi în apă, am urmărit această influenţă prin adaos de stabilizatori.

O altă metodă [4], propune o soluţie 5 % alcool, zaharoză sau glicerină.

În institutul nostru am folosit alcool 5 % şi am obţinut curbele din polorograma 3.

Curba *1* reprezintă concentraţii de 0,160 mg SO_2 la volum de 5 ml, fără stabilizator.

Curbele *2* şi *3* reprezintă curbe cu concentraţii duble de SO_2 cu şi fără stabilizator.

Nu se observă o influenţă vizibilă. Totuşi propunem ca recoltarea gazelor — este vorba de SO_2 — să se facă în soluţie apoasă, care să conţină 5 % alcool, pentru a preîntîmpina eventuala oxidare a SO_2, care să falsifice chiar controlul iodometric.

În acest caz soluţia se pretează perfect şi pentru nefelometrie. Se poate adăuga şi glicerină, care prezintă avantajul că nu se evaporă ca alcoolul la barbotarea aerului prin solutia absorbantă.

c) *Verificarea metodei în condiţii experimentale* s-a făcut într-o cameră de intoxicare în care s-a introdus SO_2 dintr-o butelie de gaz.

Probele de aer care conţineau SO_2 s-au aspirat în vase Petri conţinînd unele cîte 10 ml de apă distilată, altele cîte 10 ml NaOH 0,1 *n* precum şi alte soluţii ca : soluţie de iod 0,001 *n*, soluţie de clorat de potasiu 2,5 %, pentru a verifica puterea de reţinere a diverselor soluţii faţă de SO_2.

Dozarea probelor s-a făcut iodometric, nefelometric, turbidimetric, colorimetric, polarografic şi conductometric.

Dozarea polarografică, s-a făcut în soluţie apoasă şi de NaOH. În acest scop s-au introdus cantităţi variind de la 0,1 la 2 ml soluţie (probă), în celula de electroliză, completînd volumul la 5 ml cu soluţie de bază HCl 0,1 *n* şi adăugînd la fiecare probă cîte 2 picături de roşu de metil, ca suprimător de maxime.

Sensibilitatea optimă cu care s-a lucrat a fost 1/50. Potenţialul de semiundă pentru SO_2 este cuprins între —0,2-0,4 V.

De observat că temperatura la care se fac determinările influenţează înălţimea treptelor polarografice, din care cauză trebuie lucrat în aceleaşi limite de temperatură, atît pentru curbele de etalonare, cît şi pentru curbele determinărilor din aer.

Acest fapt a fost constatat din studiul comparativ făcut la temperaturi variabile de 18—19—20—21—22C° (v. tabela 1 şi fig. 2).

Tabela 1 cuprinde cîteva date în legătură cu înălţimea treptei SO_2, în funcţie de concentraţie şi temperatură. Din tabela 1, comparînd cîteva valori în volume şi concentraţii mg/probă, se poate observa creşterea înălţimii treptei în raport de variaţia temperaturii 1 ...3°C.

Tabela 1

ml. sol	ml vol. final	S	T	înălţimea treptei mm	concentraţia mg SO_2/probă
0,75	5	1/50	20	3	0,012
1,00	5	1/50	20	7	0,016
1,50	5	1/50	20	15	0,024
1,75	5	1/50	20	18,5	0,028
2,00	5	1/50	20	24	0,032
2,25	5	1/50	20	25,5	0,036
2,50	5	1/50	20	34	0,040
0,10	5	1/50	21	3,5	0,011
0,10	5	1/50	20	2,5	0,011
0,20	5	1/50	21	16,5	0,022
0,20	5	1/50	20	13,5	0,022
0,25	5	1/50	21	27,5	0,027
0,25	5	1/50	20	17	0,027
0,30	5	1/50	21	35,5	0,033
0,30	5	1/50	20		0,033
0,10	5	1/50	19	8	0,025
0,50	5	1/50	19	20	0,127
0,75	5	1/50	19	31	0,190
1,00	5	1/50	19	46	0,250
0,50	5	1/50	18	34	0,250
0,75	5	1/50	18	38	0,280

De exemplu, la 0,10 ml soluţie la T = 21°, h = 3,5 : conc. = 0,011

Tot la 0,10 ml soluţie la T = 19°, h = 8, conc. = 0,025 (mai mult ca dublu).

La 0,50 ml T = 19° conc. = 0,127 h = 20 ;
tot la 0,50 ml T = 18° conc. = 0,250 h = 34 ;
La 0,75 ml T = 19° conc. = 0,190 h = 31 ;
tot la 0,75 ml T = 18° conc. = 0,280 h = 38.

Figura 2 este reprezentarea grafică a cîtorva date.

Ţinînd seama de condiţiile de lucru expuse mai sus, s-a urmărit dozarea SO_2 recoltat atît în mediu apos, cît şi în soluţie de NaOH, 0,01 *n*, obţinîndu-se curbe de forme şi

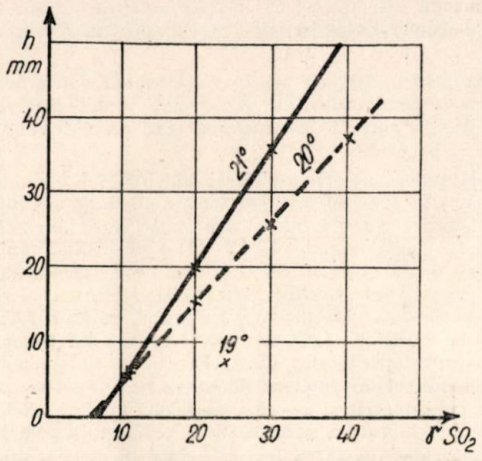
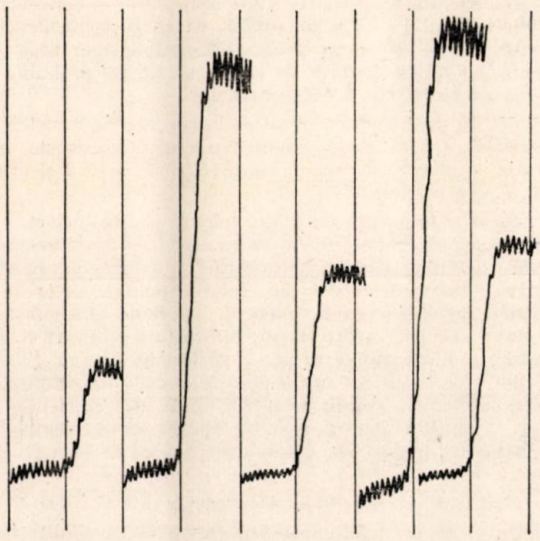


Fig. 2. Variaţia înălţimii treptei, pentru aceleeaşi concentraţii, în funcţie de temperatură

înălţimi similare, fapt care ne-a confirmat afirmaţiile autoarei (v. polarograma 4).

Polarograma 4 cuprinde curbe obţinute cu concentraţii de 0,140 şi 0,280 mg SO_2 în apă şi NaOH. Diferenţele mici



Polarograma 4

ce se observă se explică prin viteza de difuziune în apă şi hidroxid.

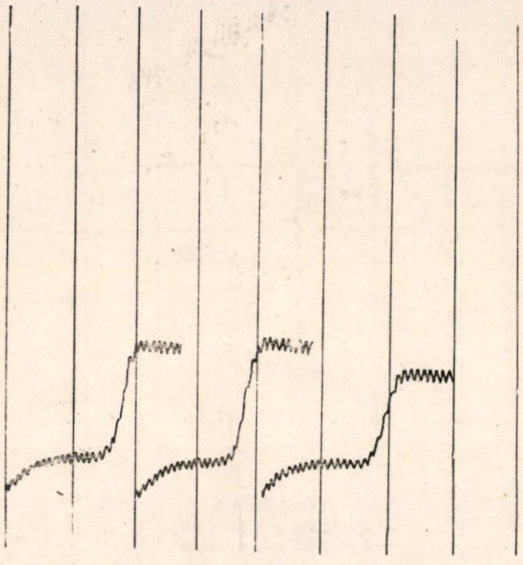
Batmanova a constatat, de asemenea, că prezenţa altor gaze, ca de exemplu : oxizii de azot, oxigenul, amoniacul, hidrogenul sulfurat, clorul, nu deranjează efectul de electro-reducere al SO_2.

În lucrarea sus citată nu se indică concentraţia în care gazele amintite nu deranjează efectul de electro-reducere.

Folosind datele din literatură, noi am încercat şi influenţa altor gaze asupra înălţimii curbei, adăugînd soluţiei de SO_2, soluţii conţinînd cantităţi cunoscute de clor, hidrogen sulfurat, amoniac, oxizi de azot, gazele cele mai frecvent întîlnite în atmosferele de întreprinderi.

S-a constatat că există limite de influenţă, şi anume : concentraţia de 0,1 mg clor — concentraţia maximă momentană admisă în aerul atmosferic şi concentraţia medie zilnică (de 24 ore) în încăperile industriale, nu influenţează cu nimic înălţimea treptei SO_2, aşa cum se vede în polarograma 5.

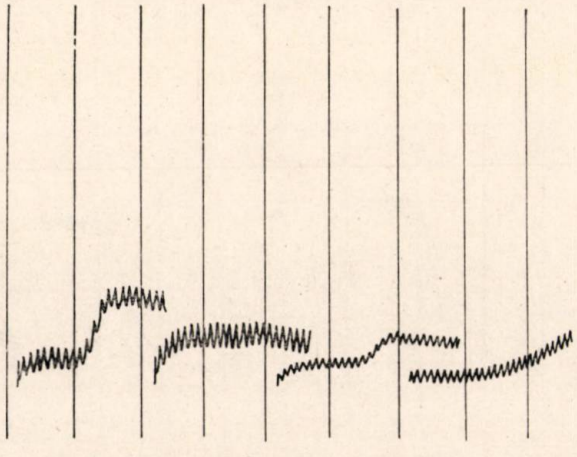
Curba *1* reprezintă treapta SO_2. Curba *2* reprezintă treapta SO_2 la care s-au adăugat cantităţi ce depăşesc de două ori



Polarograma 5.

1) 160γ SO_2 h = 20 S = 1/50 T° = 18°
2) 160 γ SO_2 + 2 γ Cl h = 20 mm
3) 160 γ SO_2 + 100γ Cl h = 15 mm

concentraţia maximă admisă în încăperile industriale (0,001 mg/l), iar curba *3* depăşeşte de o sută de ori această concentraţie. Se observă că la concentraţii mai mari, treapta SO_2



Polarograma 6.

1) Curba SO_2
2) Aceaşi soluţie de SO_2 saturată cu NO_2
3) Aceeaşi soluţie de SO_2 saturată cu Cl
4) Aceaşi soluţie de SO_2, saturată cu H_2S pînă la precipitarea sulfului coloidal.

se micşorează, aşa, cum se observă de altfel şi în curba *3* din polarograma 6.

Nu observăm nici o schimbare în ceea ce priveşte alura şi înălţimea treptei în cazul concentraţiilor ridicate de amoniac (v. polarograma 7).

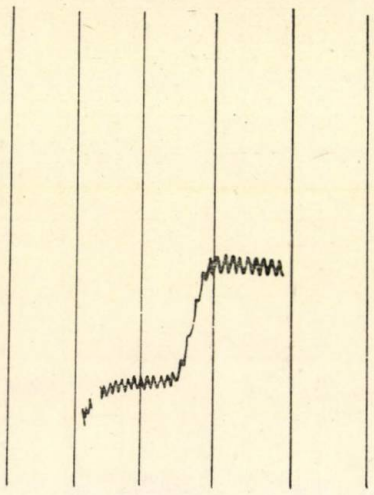
0,0034 g NH_3 reprezintă o cantitate apreciabilă de amoniac care nu se întîlneşte obişnuit în aer.

Concentraţia maximă momentană de amoniac admisă în încăperile industriale este de 0,02 mg/l.

În cazul hidrogenului sulfurat, deşi se respectă înălţimea treptei la concentraţii mici, aşa cum se vede din polarograma

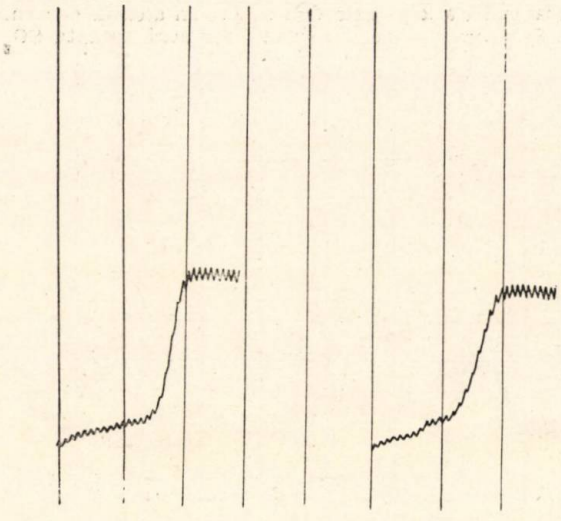
8, prima curbă, la concentrații ce depășesc 0,02 mg H_2S apare o a doua treaptă la $-0,1-0,2$ V. (curba *2* din polarograma 8).

Concentrația maximă momentană admisă de H_2S în încăperile industriale este de 0,01 mg/l, deci această concentrație depășește cu de două ori concentrația maximă admisă.



Polarograma 7.
160 γSO_2 + 3 400 γ NH_3
$S = 1/50$ h = 20 mm

De remarcat la aceste curbe este și faptul că în cazul cînd concentrațiile de H_2S sînt în jurul acestor valori, înălțimea totală a ambelor trepte este egală cu înălțimea reală a treptei SO_2.



Polarograma 8
8 1) 160 γ SO_2 + 10 γ H_2S
$S = 1/50$ $T = 18°$ h = 24 mm
2) 160 γ SO_2 + 25 γ H_2S
$S = 1/50$ $T = 18°$ h = 24 mm

La concentrații de H_2S ce depun sulf coloidal, treapta SO_2 nu mai apare (v. curba 4 din polarograma 6).

Așa cum a fost amintit, controlul metodei polarografice s-a făcut prin 5 metode, și anume : iodometric, colorimetric, conductometric, nefelometric, turbidimetric.

Fără să intrăm în amănuntele principiilor și modului de lucru la fiecare metodă în parte, din graficul 1 se pot onstata următoarele :

I. *Limita inferioară* de sensibilitate a celor șase metode. Cea mai sensibilă este metoda colorimetrică — 0,8 γ pe 5 ml probă. Alexeeva și Samorodina [2] dau valori de 0,6 γ/2 ml și 0,28 γ/10 ml de probă, după Urone și Boggs [3]. Korenman sensibilizează metoda la 0,1 γ prin reducerea volumului luat pentru analiză, ceea ce mărește coeficientul de eroare. Următoarea ca sensibilitate este metoda nefelometrică —turbidimetrică. Limita sa inferioară de sensibilitate este de 2 γ, valoare găsită și de Polejaev [5, 6].

Polarografic, SO_2 nu poate fi dozat în concentrații sub 10 γ ca și conductometric (cu conductometrul nostru), iar într-o dozare corectă iodometrică cere un volum minim de 14 γ SO_2 pe probă.

II. Metodele colorimetrică și nefelometrică au o limită superioară de sensibilitate foarte apropiată de cea inferioară, cînd o dozare corectă nu se mai poate face. Această limită este pentru nefelometrie de 15—20 γ pe probă, cînd citirile se fac cu ochiul liber și 50 — 60 γ, cînd turbiditatea soluției se citește la un turbidimetru Pulfrich. Pentru colorimetrie, limita superioară este de 10 γ pe probă, la citiri fotometrice făcute la Pulfrich, față de apa distilată ca blanc. Peste aceste limite erorile sînt mari. Faptul că aceste metode au un domeniu relativ restrîns de utilizare (0,8—10 γ pe probă pentru colorimetrie și 2—15 γ pe probă pentru nefelometrie) atrage atenția asupra necesității de a se stabili prin încercări prealabile, dacă dozarea se poate face pe probă, așa cum a fost recoltată, sau sînt necesare diluții, ceea ce poate aduce erori.

Datorită faptului că se poate schimba sensibilitatea aparatului, nu am putut preciza și nu ne apare ca valabilă pentru concentrațiile de SO_2 din aer, o limită superioară pentru metodele polarografică, iodometrică și conductometrică.

III. Cu privire la *exactitatea* metodelor se constată că între datele determinărilor făcute colorimetric și nefelometric-turbidimetric, există o foarte mare apropiere la concentrații mici de ordinul 1—15 γ pe probă. În cazul concentrațiilor mai mari, 15 — 20 γ pe probă, diferențele apar mult mai evidente, iar dintre factorii de eroare au un rol probabil atît diluarea probelor, cît și măsurarea lor.

Raportînd metoda polarografică la cea conductometrică și iodometrică, constatăm de asemenea o mare apropiere între rezultate, după cum se vede în tabela 3, unde se văd și erorile absolute și procentuale.

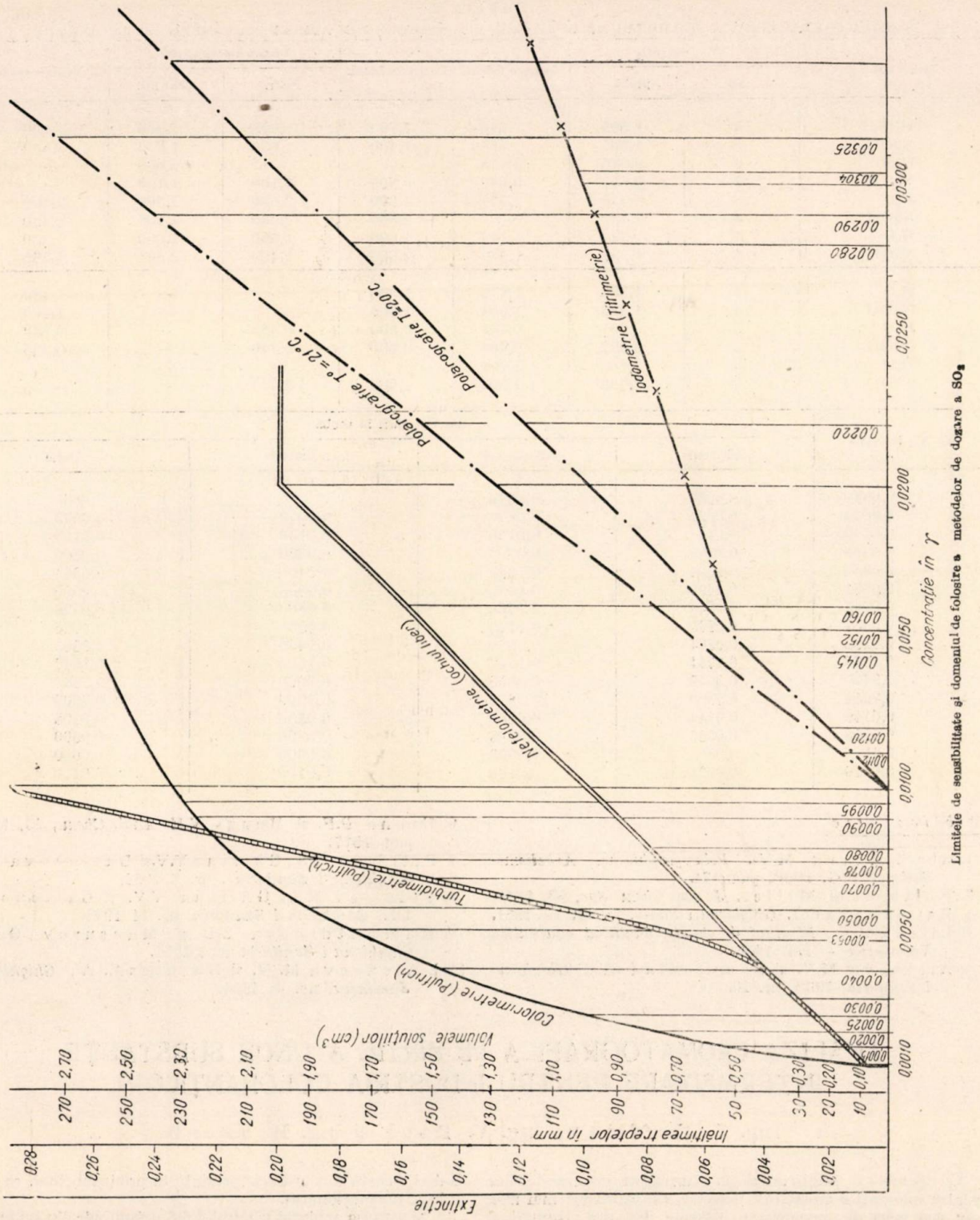
IV. *Specificitatea* față de SO_2 a celor patru metode studiate nu este identică. Se pot considera cu adevărat specifice numai metoda nefelometrică-turbidimetrică și cea polarografică. Reactivul fuxin-formaldehidic folosit pentru colorimetrie este foarte sensibil și reacționează cu o serie de alte substanțe cum sînt : oxizii de azot, clorul, hidrogenul sulfurat și orice substanță reducătoare ce se poate găsi în atmosferă. Și iodul este redus de aceleași substanțe. Metoda conductometrică nu este specifică, conductometrul indicînd prezența sau absența curentului electric rezultat din disocierea electrolitică a sărurilor (în ioni și electroni transportori de energie electrică).

În cazul metodei nefelometrice, reacția este strict specifică, precipitatul ce se nefelometrează (respectiv turbiditatea ce se măsoară) fiind produsă numai de ionul SO_2^{2-}, iar în cazul polarografiei, nici înălțimea treptei și nici potențialul de reducere, nu sînt influențate de prezența altor gaze (în condițiile noastre de lucru).

Concluzii

Metoda colorimetrică are avantajul unei sensibilități mari, ceea ce permite *dozarea* So_2 *din aerul atmosferic.* Lipsa de specificitate însă îi reduce mult aplicațiile în acest domeniu limitînd-o *numai la atmosferele în care* SO_2 *este singurul produs* de impurificare.

Metoda nefelometrică - turbidimetrică întrunește atît condițiile unei sensibilități mari, cît și a unei specificități stricte. Dezavantajul său este că necesită diluarea probelor cînd ele sînt peste limita sensibilității, precum și o rutină în folosirea metodei. *Aceasta este cea mai potrivită metodă pentru dozarea* SO_2 *din aerul atmosferic.*



Metodă iodometrică, deşi lipsită de specificate şi cu o sensibilitate mai redusă constituie în labotor, pentru simplitatea tehnicii şi accesibilitatea reactivilor *metoda etalon de dozare a concentraţiilor de* SO_2 *De asemenea este indicată în dozări pentru atmosferele experimental impurificate, cînd* SO_2 *este singurul gaz.*

Metoda conductometrică, este lipsită de specificitate.

Metoda polarografică, deşi necesită prezenţa unui polarograf şi a unei persoane calificate, este totuşi practică pentru laboratoarele care dispun de acestea. *Specificitatea metodei, limita sa de sensibilitate destul de mare, fac ca aceasta să fie indicată — în special — în determinările de atmosfere industriale.*

O condiţie absolut necesară, ca de altfel pentru orice dozare de gaze, este dozarea probei în cîteva ore de la recoltarea sa, ţinerea probelor la rece şi bine închise, pentru a nu avea pierderi de gaz, cum şi în cazul recoltării SO_2 în NaOH, neutralizarea NaOH cu HCl. Am referat acest articol cu scopul de a atrage atenţia cercetătorilor asupra simplităţii şi avantajelor dozării SO_2 — polarografic — şi a deschide perspectivele folosirii ei şi în alte domenii de cercetare.

Tabela 2

DOZAREA COMPARATIVĂ A BIOXIDULUI DE SULF PRIN CINCI METODE DIN ATMOSFERA CAMERII DE INTOXICARE

Lichid abs.	Vol. mg SO_2		Dozare iodom.	Dozare nefelom.	Dozare colorimetrică		Dozare polar.
	aer	probă			Pulfr.	ochi lib.	
H_2O	5	1,505	1,240	1,700	1,920	1,800	1,600
NaOH	5	1,505	1,568	1,400	1,850	1,900	1,500
H_2O	2	0,610	0,448	—	—	0,650	—
NaOH	2	0,610	0,640	0,800	1,100	1,100	—
H_2O	8	2,440	2,528	2,800	2,680	2,500	2,400
NaOH	8	2,440	—	2,800	2,330	2,100	2,400
H_2O	4	1,220	1,140	1,600	1,650	1,600	1,200
NaOH	4	1,220	1,312	2,800	1,400	2,800	1,350
H_2O	4	1,383	1,472	1,300	—	—	1,480
NaOH	4	1,383	1,504	1,400	—	—	1,480
H_2O	2	0,691	0,768	0,600	0,440	—	0,230
NaOH	2	0,691	0,768	0,600	0,440	—	0,255
H_2O	8	2,768	2,784	—	—	—	—
NaOH	8	2,768	2,752	2,600	3,400	—	—

mg SO_2 în probă	mg SO_2 găsit în probă			
	iodometric	colorimetric	nefelometric	polografic
0,0380	0,0336	0,0380	—	0,0365
0,0074	0,0072	0,0076	0,0070	0,0073
0,0149	0,0144	0,0150	0,0140	0,0155
0,0298	0,0288	0,0300	0,0300	0,0300
0,0382	0,0384	0,0380	0,0400	0,0364
0,0531	0,0496	0,0450	0,0550	0,0500
0,0747	0,0640	0,0760	0,0800	0,0726
0,0747	0,0960	0,0760	0,0800	0,0726
0,0382	0,0304	0,0380	0,0400	0,0365
0,1530	0,1744	0,1500	0,1500	0,1540
0,3820	0,3950	0,3800	0,3000	0,3820
0,7650	0,7390	0,7600	0,7500	0,7300
0,0149	0,0144	0,0160	0,0150	0,0155
0,0298	0,0288	0,0288	0,0300	0,0300
0,0596	0,0608	0,0600	0,0600	0,0600
0,0119	0,0121	0,0100	0,0100	0,0110

Bibliografie

1. Stockelberg M.V., *Polarographische, Arbeitsmethoden* R.F.G. 1950, pag. 174.
2. Kolthoff şi Miller, *J. Am. Chem. Soc*, 63, 1941.
3. Batmanova O.I. *Ghighiena i Sanitaria*, nr. 12, 1951.
4. Liteanu C., *Manual de chimie analitică cantitativă* Volumetrie — Ed. 1956.
5. Alexeeva M.V. şi Samorodina R.I. *Ghighiena i Sanitaria*, 1953, nr. 10.
6. Urone P.F. şi Buggs V.E. *Anal. Chem.*, 23, 1951, pag. 1517.
7. Polejeev N.S., Ghirina V.V. şi Lationova T.È. *Ghighiena i Sanitarfa* , nr. 8 1951,
8. Polejiev N.S., Ghirina V.V. şi Lationova T.E. *Ghighiena i Sanitaria*, nr. 11 1949.
9. Kamalitdinova S.I. şi Mansurov G.I., *Ghighiena i Sanitaria* nr. 3 1951.
[10]. Alexeeva M. V. şi Bushtes C. A., *Ghighiena i Sanitaria*, nr. 4, 1954.

ANALIZA CROMATOGRAFICĂ PE HÎRTIE A UNOR SUBSTANŢE INTERMEDIARE PENTRU INDUSTRIA COLORANŢILOR

Ing. S. Hoffman, ing. V. Paul şi ing. B. Iacob

O PROBLEMĂ importantă în fabricarea intermediarilor pentru coloranţi o constituie detectarea cantităţilor mai mici sau mai mari de impurităţi, formate fie din izomeri ai produsului principal, fie din substanţe nereacţionate.

Cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie, s-au realizat unele separări de substanţe parazitare, întîlnite la fabricarea unor produse intermediare pentru coloranţi.

S-au grupat mai jos aceste separări, după modul de lucru utilizat.

I

1. Separarea acidului 1-naftilamin-3,6,8-trisulfonic (acid Koch, T) din acidul 1-amino-8-naftol-3,6,-disulfonic (acid H). (Acidul H se obţine prin topirea alcalină a acidului T şi deci, acesta din urmă se prezintă în produsul final, ca substanţă nereacţionată).

2. Separarea acidului 1-naftol-3,6,8,-trisulfonic din acidul-1,8 -dioxinaftalin-3,6-disulfonic (acid cromotropic). (Acidul cromotropic se obţine prin topirea alcalină a acidului 1-naftol-3,6, 8,-trisulfonic).

În literatură se găsesc unele tabele cu indicaţii de *Rf*-uri pentru acizii 1-naftilamin-3,6,8,-trisulfonic[1] şi 1-naftol-3,6, 8-trisulfonic [2]. În locurile citate se lucrează pe metoda descendentă cu sistemul de solvenţi :

Alcool *n*-butilic-acid acetic-apă 4 : 1 : 5 (S_1) sau alcool *n*-butilic-piridină-apă 3 : 1 : 1 (S_2) obţinîndu-se pentru acidul 1-naftilamin-3,6,8-disulfonic $Rf = 0{,}00$ iar pentru acidul 1-naftol 1—3,6,8,-trisulfonic $Rf = 0{,}02$.

Tabela 2

DOZAREA COMPARATIVĂ A BIOXIDULUI DE SULF PRIN CINCI METODE DIN ATMOSFERA CAMERII DE INTOXICARE

Lichid abs.	Vol. mg SO_2		Dozare iodom.	Dozare nefelom.	Dozare colorimetrică		Dozare polar.
	aer	probă			Pulfr.	ochi lib.	
H_2O	5	1,505	1,240	1,700	1,920	1,800	1,600
NaOH	5	1,505	1,568	1,400	1,850	1,900	1,500
H_2O	2	0,610	0,448	—	—	0,650	—
NaOH	2	0,610	0,640	0,800	1,100	1,100	—
H_2O	8	2,440	2,528	2,800	2,680	2,500	2,400
NaOH	8	2,440	—	2,800	2,330	2,100	2,400
H_2O	4	1,220	1,140	1,600	1,650	1,600	1,200
NaOH	4	1,220	1,312	2,800	1,400	2,800	1,350
H_2O	4	1,383	1,472	1,300	—	—	1,480
NaOH	4	1,383	1,504	1,400	—	—	1,480
H_2O	2	0,691	0,768	0,600	0,440	—	0,230
NaOH	2	0,691	0,768	0,600	0,440	—	0,255
H_2O	8	2,768	2,784	—	—	—	—
NaOH	8	2,768	2,752	2,600	3,400	—	—

mg SO_2 în probă	mg SO_2 găsit în probă			
	iodometric	colorimetric	nefelometric	polografic
0,0380	0,0336	0,0380	—	0,0365
0,0074	0,0072	0,0076	0,0070	0,0073
0,0149	0,0144	0,0150	0,0140	0,0155
0,0298	0,0288	0,0300	0,0300	0,0300
0,0382	0,0384	0,0380	0,0400	0,0364
0,0531	0,0496	0,0450	0,0550	0,0500
0,0747	0,0640	0,0760	0,0800	0,0726
0,0747	0,0960	0,0760	0,0800	0,0726
0,0382	0,0304	0,0380	0,0400	0,0365
0,1530	0,1744	0,1500	0,1500	0,1540
0,3820	0,3950	0,3800	0,3000	0,3820
0,7650	0,7390	0,7600	0,7500	0,7300
0,0149	0,0144	0,0160	0,0150	0,0155
0,0298	0,0288	0,0288	0,0300	0,0300
0,0596	0,0608	0,0600	0,0600	0,0600
0,0119	0,0121	0,0100	0,0100	0,0110

Bibliografie

1. Stockelberg M.V., *Polarographische, Arbeitsmethoden* R.F.G. 1950, pag. 174.
2. Kolthoff şi Miller, *J. Am. Chem. Soc*, 63, 1941.
3. Batmanova O.I. *Ghighiena i Sanitaria*, nr. 12, 1951.
4. Liteanu C., *Manual de chimie analitică cantitativă* Volumetrie — Ed. 1956.
5. Alexeeva M.V. şi Samorodina R.I. *Ghighiena i Sanitaria*, 1953, nr. 10.
6. Urone P.F. şi Buggs V.E. *Anal. Chem.*, 23, 1951, pag. 1517.
7. Polejeev N.S., Ghirina V.V. şi Lationova T.È. *Ghighiena i Sanitarfa* , nr. 8 1951,
8. Polejiev N.S., Ghirina V.V. şi Lationova T.E. *Ghighiena i Sanitaria*, nr. 11 1949.
9. Kamalitdinova S.I. şi Mansurov G.I., *Ghighiena i Sanitaria* nr. 3 1951.
[10]. Alexeeva M. V. şi Bushtes C. A., *Ghighiena i Sanitaria*, nr. 4, 1954.

ANALIZA CROMATOGRAFICĂ PE HÎRTIE A UNOR SUBSTANŢE INTERMEDIARE PENTRU INDUSTRIA COLORANŢILOR

Ing. S. Hoffman, ing. V. Paul şi ing. B. Iacob

O PROBLEMĂ importantă în fabricarea intermediarilor pentru coloranţi o constituie detectarea cantităţilor mai mici sau mai mari de impurităţi, formate fie din izomeri ai produsului principal, fie din substanţe nereacţionate.

Cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie, s-au realizat unele separări de substanţe parazitare, întîlnite la fabricarea unor produse intermediare pentru coloranţi.

S-au grupat mai jos aceste separări, după modul de lucru utilizat.

I

1. Separarea acidului 1-naftilamin-3,6,8-trisulfonic (acid Koch, T) din acidul 1-amino-8-naftol-3,6,-disulfonic (acid H). (Acidul H se obţine prin topirea alcalină a acidului T şi deci, acesta din urmă se prezintă în produsul final, ca substanţă nereacţionată).

2. Separarea acidului 1-naftol-3,6,8,-trisulfonic din acidul-1,8 -dioxinaftalin-3,6-disulfonic (acid cromotropic). (Acidul cromotropic se obţine prin topirea alcalină a acidului 1-naftol-3,6, 8,-trisulfonic).

În literatură se găsesc unele tabele cu indicaţii de *Rf*-uri pentru acizii 1-naftilamin-3,6,8,-trisulfonic[1] şi 1-naftol-3,6, 8-trisulfonic [2]. În locurile citate se lucrează pe metoda descendentă cu sistemul de solvenţi :

Alcool *n*-butilic-acid acetic-apă 4 : 1 : 5 (S_1) sau alcool *n*-butilic-piridină-apă 3 : 1 : 1 (S_2) obţinîndu-se pentru acidul 1-naftilamin-3,6,8-disulfonic $Rf = 0{,}00$ iar pentru acidul 1-naftol 1—3,6,8,-trisulfonic $Rf = 0{,}02$.

Lucrînd pe hîrtie impregnată cu soluţii de bicarbonat de sodiu cu solvent: *n*-propanol: soluţie 5% bicarbonat de sodiu 2:1, acelaşi autor [4] indică pentru acidul T $Rf = 0,05$, iar pentru acidul 1-naftol-3,6,8-trisulfonic $Rf = 0,06$.

Pentru acid H şi acid cromotropic nu am găsit în literatură valori pentru *Rf*.

Pentru separarea acidului T din acid H este descrisă [3] o metodă cromatografică, pe coloană de oxid de aluminiu.

În lucrările noastre am căutat metode cît mai simple şi eficace. Am lucrat cromatograme orizontale, rotunde, pe hîrtie Schleicher-Schüll 589³ (bandă albastră) utilizînd ca eluant, soluţii de NaCl 10%. Cromatogramele au fost citite la lumină ultravioletă filtrată.

S-au obţinut separări satisfăcătoare datorită atît diferenţei mari de *Rf* (0,2), cît şi culorii diferite a fluorescenţelor.

Partea experimentală

S-a lucrat cu sărurile de sodiu ale acizilor respectivi, soluţii apoase de 1% la $pH = 6$.

S-a utilizat hîrtie de filtru Schleicher-Schüll 589³ (bandă albastră) cu diametrul de 15 cm, în capsule Petri de 15 cm diametru. Capsula a fost închisă cu capacul ei în timpul cromatografierii (fig. 1). Temperatura camerii a fost de 20—25°C.

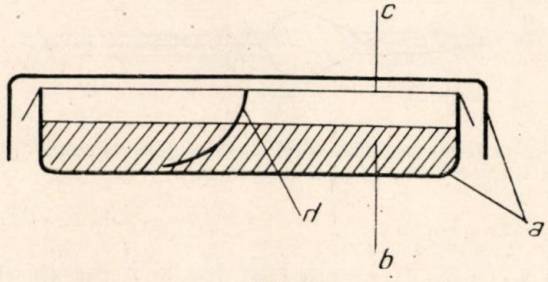


Fig. 1

a — capsulă Petri; *b* — soluţie NaCl 10%; *c* — cromatograme *d* — fitil de alimentare.

Hîrtia a fost perforată la centru, apoi s-a aplicat proba cu ajutorul unei micropipete Potain (fig. 5).

S-au pus cîte 10 diviziuni corespunzătoare la 0,0075 cm³, conţinînd circa 75 μ g substanţă.

Proba s-a aplicat treptat uscînd între timp, astfel ca pata să nu depăşească diametrul 1,5 cm.

Ca eluant, s-a utilizat o soluţie de 10% clorură de sodiu, alimentarea făcîndu-se cu ajutorul unui fitil din hîrtie de filtru, introdus în orificiul din centru. Temperatura a fost de 20—25°C. Developarea a durat circa 1 1/2 ore, obţinîndu-se cromatograme cu diametrul de 10—12 cm. După uscare, cromatogramele au fost citite la lumina ultravioletă filtrată. S-au obţinut următoarele rezultate:

Tabela 1

Denumirea	*Rf* aproximativ	Fluorescenţa	Observaţii
Acid 1-amino-8-naftol--3,6-disulfonic (Acid H)	0,6	Violet	—
Acid 1-naftilamin-3,6,8-trisulfonic (Acid T)	0,8	Galben-verzui	
Acid-1,8,-dioxinaftalin-,-3,6,-disulfonic (Acid cromotropic)	0,6	Albastru-violet	
Acid 1-naftil-3,6,8,-trisulfonic	0,8	Alb-violaceu	În mediu alcalin, galben--intens.

Pentru a vedea mai clar acidul 1-naftol-3,6,8,-trisulfonic, s-a ţinut puţin timp cromatograma într-o atmosferă amoniacalizată (deasupra unui vas cu amoniac). Fluorescenţa albastră-violacee trece într-un galben foarte intens.

Făcînd cromatogramele amestecurilor de acid H cu 1% şi 3% acid T, respectiv, de acid cromotropic cu 1% şi 3% acid 1-naftol-3,6,8,-trisulfonic, substanţele parazitare au apărut în cercuri foarte clare şi distincte, în intensităţi diferite între ele, fiind posibilă astfel o evaluare semicantitativă (fig. 2).

II

Separarea acidului 1-naftilamin-4-sulfonic (acid naftionic) de acidul 1-naftilamin-5-sulfonic (acid Laurent).

La diverse sulfonări ale l-naftilaminei în vederea obţinerii acidului naft onic, se formează şi diverse proporţii de acid Laurent.

În, literatură [1] se indică o posibilitate de separare a acestor acizi, prin cromatografia descendentă, pe hîrtie Whatman nr. 4, utilizînd sistemele de solvenţi:

Alcool *n*-butilic: acid acetic: apă 4 : 1 : 5 (S_1).
Alcool *n*-butilic: piridină: apă 3 : 1 :1 (S_2).

Diferenţele de *Rf* indicate sînt de 0,03 şi deci, conform şi celor afirmate de autori, nu sînt suficiente pentru o detectare eficace a acidului Laurent în acidul naftionic.

Lucrînd pe hîrtie impregnată cu soluţii de bicarbonat de sodiu, cu solvent *n*-propanol: soluţie 5% bicarbonat de

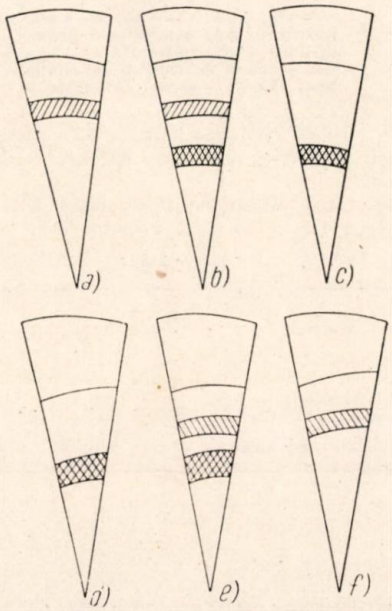


Fig. 2. Secţiuni de cromatograme

a — Acid H; *b* — Acid H + Acid T; *c* — Acid T; *d* — acid cromotropic; *e* — acid cromotropic + acid 1-naftol-3,6,8-trisulfonic; *f* — acid 1-naftol-3,6,8-trisulfonic

sodiu 2 : 1, [4] s-au obţinut diferenţe de *Rf* de numai 0,01, sau, pe hîrtie neimpregnată, 0,03.

Prin metoda utilizată de noi, lucrînd cu o cromatografie ascendentă, ca eluant, soluţie 10% NaCl, în atmosferă de solvent S_1, pe hîrtie saturată cu acelaşi solvent, am obţinut o separare corespunzătoare unei diferenţe de *Rf* de 0,09, care ne-a permis, cu ajutorul etaloanelor, să apreciem proporţii de 1% şi 3% acid Laurent în acid naftionic.

Partea experimentală

S-a lucrat cu sărurile de sodiu ale acizilor respectivi, soluţii apoase de 1%, la $pH = 7$, într-un cristalizator de sticlă acoperit cu o placă de sticlă şi etanşat cu o garnitură de cauciuc. S-a utilizat metoda ascendentă, lucrînd pe hîrtie Whatman nr. 1, fîşii de 25 cm înălţime şi 15 cm lăţime. Probele s-au pus cu micropipete Potain, cîte 0,0015 cm³, conţinînd 15μg substanţă, la 2 cm de baza hîrtiei, la o distanţă de 3 cm

între ele şi faţă de marginea hîrtiei. Diametrul petelor a fost de circa 0,7 cm. După ce petele au fost uscate, hîrtia a fost ţinută timp de 20 ore în cristalizorul (15 l capacitate) în care s-au pus 4 creuzete pline cu solvent S_1 (*n*-butanol — — acid acetic — apă 4 : 1 : 5) [1] suprafaţă totală de evaporare 46 cm².

După acest interval de timp, hîrtia a fost introdusă vertical, circa 0,5 cm, într-o soluţie de 10% NaCl, aflată într-un

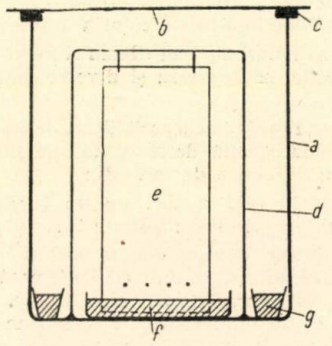


Fig. 3

a — cristalizor; *b* — placă de sticlă *c* — garnitură de cauciuc; *d*—cadru de susţinere a cromatogramei; *e* — cromatogramă; *f* — recipient cu soluţie NaCl 10%; *g* — creuzet cu solvent *S*

recipient din acelaşi cristalizor (fig. 3). Developarea a durat circa $2^1/_2$ ore, după care, solventul a parcurs 23 cm. Temperatura 23—24°C.

Citirea s-a făcut la lumina ultravioletă filtrată,

Rezultatele obţinute au fost următoarele:

Tabela 2

Denumirea	*Rf* aproximativ	Fluorescenţă
Acid 1-naftilamin-4-sulfonic (Acid naftionic)	0,7	albastru
Acid 1-naftilamin-5-sulfonic (acid Laurent)	0,79	verde-gălbui

Deşi petele de acid naftionic şi acid Laurent au fost tangente, s-au putut uşor distinge între ele, datorită culorii deosebite a fluorescenţei lor. Soluţiile cu 1% şi 3% acid Laurent în acid naftionic, au dat petele respective clare şi foarte distincte între ele, prin suprafaţă şi prin intensitatea fluorescenţei, permiţînd astfel o analiză semicantitativă. (fig. 4).

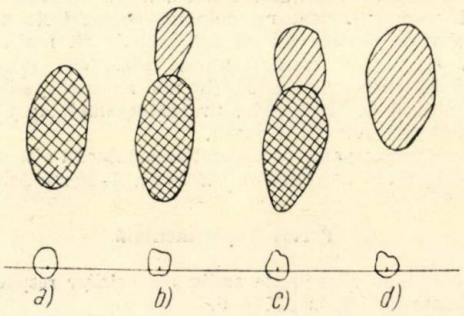


Fig. 4

a — acid naftionic; *b* — acid naftionic + 1% acid Laurent; *c* — acid naftionic + 3% acid Laurent; *d* — acid Laurent.

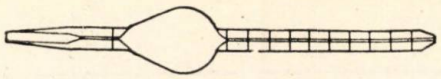


Fig. 5

Lucrările au fost executate la Institutul de Cercetări Chimice — ICECHIM —, Sectorul de Coloranţi.

Bibliografie

1. Latinac J., *Chemike Listy* 1954, nr. 6, pag. 843—846: *Cromatografia pe hîrtie a acizilor naftilamin-sulfonici.*
2. Latinac J., *Chemike Listy* 1954, nr. 9, pag. 1354—1359: *Cromatografia pe hîrtie a acizilor naftol-sulfonici.*
3. Vaskevici D. N., *Himiceskaia Promîşlennosti* 1955, nr. 7, pag. 428—431: *Determinarea conţinutului de acid* T şi *acid* H *prin metoda cromatografică prin luminescenţă.*
4. Latinac J., *Chemike Listy 1956*, pag. 1598—1601: *Cromatografia intermediarilor pentru coloranţi.*

Articolul a fost înaintat redacţiei la 11.VI.1957

CRONICĂ

PROBLEME ŞI ASPECTE ÎN LEGĂTURĂ CU CONGRESUL INTERNAŢIONAL DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ŢINUT LA ATENA DE LA 17 LA 24 SEPTEMBRIE 1957

Ing. Th. Sorin

Congresul de la Atena are, după părerea noastră, o deosebită importanţă nu numai din punct de vedere tehnico-ştiinţific, ci şi ca un prilej de cunoaştere reciprocă între delegaţii majorităţii statelor din lume, pe de o parte, iar pe de altă parte, prin faptul că a permis să ne dăm seama de posibilităţile existente în domeniul strîngerii legăturilor pe linie tehnică între ţara noastră şi Grecia.

Putem spune, de la început, că delegaţia noastră s-a bucurat de o foarte bună primire atît din partea reprezentanţilor oficiali ai industriei şi ai învăţămîntului tehnic din Grecia, cît şi din partea tehnicienilor din uzine şi am putut constata cu mare bucurie, aceeaşi primire călduroasă din partea populaţiei greceşti de pretutindeni, fie la Atena, fie în nordul Aticei, la Halchis, cu prilejul vizitei la Fabrica de ciment, — fie la Uzina nouă de feronichel din Larina sau la Uzina Keramikos din Pireu, fie la Uzina Hellenik din acelaşi oraş. Cu aceeaşi căldură am fost întîmpinaţi de către organizatorii congresului, de către reprezentanţii Camerei tehnice — echivalentă în oarecare măsură A.S.I.T.-ului nostru — sau de către profesorii Institutului Politehnic din Atena. La congresul ţinut la Institutul Tehnic, a cărei construcţie imită în mod reuşit exemplele strălucite ale arhitecturii vechii Elade, am audiat interesanta conferinţă a profesorului Volfkovici, membru al delegaţiei Uniunii Sovietice, al cărui tratate sînt deosebit de apreciate atît la noi în ţară, cît şi în întreaga lume.

Subiectul conferinţei ţinute la Atena a fost „Solubilizarea anhidridei fosforice prin tratarea fosfaţilor cu vapori de apă, în cuptor rotativ la 1 400°C". Această metodă de dezagregare a fosfaţilor naturali prezintă marele avantaj de a economisi în totalitate acizii. Reacţia are loc în prezenţă de SiO_2 şi, în încercările făcute, ea a fost controlată cu ajutorul izotopilor. Produsul obţinut are 90 — 95% P_2O_5 solubil. Conţine în final şi 0,25 — 10% SiO_2, care are un rol catalizator dînd rezultate foarte bune. Procedeul hidrotehnic a utilizat toate tipurile de fosfaţi. Afară de SiO_2, rezultate bune s-au obţinut şi în prezenţă de MgO.

Analizîndu-se comportarea produsului final obţinut, respectiv a fosfatului, în ceea ce priveşte pămînturile bazice, s-au constatat rezultate foarte bune. În ce priveşte detaliile cu privire la reacţia de bază, autorul a insistat în mod deosebit asupra activităţii SiO_2, care la circa 1 450°C — are o

acțiune de defluorurare asupra apatitei; procesul a fost, de altfel, studiat de o serie întreagă de autori citați, în special în lucrările lui Kunsk executate la Taartu în anul 1931.

Mecanismul a fost ulterior studiat de Marshall, Raynolds, Iacob și Rader. Autorul a studiat și acțiunea oxidului de fier, care — de asemenea — se pare că activează reacția.

În ce privește modalitățile de realizare, profesorul Volfkovici arată că primele încercări s-au făcut într-un cuptor de ciment, iar în alte părți s-au făcut încercări și în cuptoare de tip Watter-jaket. Indică utilizarea CH_4 drept combustibil și recomandă utilizarea cuptoarelor cu ardere ciclonară ca fiind superioară celor în strat fluidizat.

Aceste studii cu caracter semiindustrial, prezentate de către profesorul Volfkovici, urmează a se realiza industrial în Uniunea Sovietică; ele prezintă un deosebit interes și pentru țara noastră, avînd în vedere atît eliminarea consumului de acid, cît și obținerea unor produși valoroși. Tot în domeniul îngrășămintelor semnalăm conferința inginerului cercetător Korannyi, de la Institutul de cercetări din Vezprem — R.P.U., care tratează fabricarea unui îngrășămînt complex obținut prin atacul fosfaților cu acid azotic. S-a obținut în felul acesta un îngrășămînt mixt ce conține și azot și fosfor, avînd un modul $\frac{CaO}{P_2O_5} = 1{,}9$.

Temperatura reacției a fost de 60°C, amestecîndu-se în proporție de 1,31 kg acid azotic la 1 kg fosfat de Kola. Reacția a durat 230 de minute. A avut loc o cristalizare parțială a tetrahidratului de calciu.

Materialul a fost răcit la o temperatură de 7° — 9°C, s-au obținut cristale cu diametrul între 0,2 și 0,6, care au putut fi centrifugate numai în 30 de secunde. Materialul s-a spălat cu acid azotic, pentru a evita dizolvarea hidratului de calciu. Spălarea a avut loc între 0° și 3°C. Fluorul a fost recuperat spălîndu-se cu nitrat de sodiu. Produsul obținut în final, conținînd 20% P_2O_5 și 20% N, este K.A.S. amestecat intim cu fosfat de calciu și *nu este higroscopic.*

După cum arată autorul în antecalculele făcute, reiese o economie de 22 — 25% față de producerea separată a îngrășămintelor. Susține, totodată, că trebuie să se acorde o atenție deosebită în cazul cînd se intenționează să se amonizeze soluția, deoarece s-a observat formarea de geluri de nitrat de aluminiu care îngreuiază procesul. După informațiile prezentate, acest procedeu va sta la baza fabricării îngrășămintelor, la uzina de îngrășăminte azotoase ce se construiește actualmente în Ungaria. Conferința a fost însoțită de un film care a prezentat încercările făcute.

Un punct interesant al congresului, important din punct de vedere anorganic, a fost problema veșnic actuală a acidului sulfuric. Astfel, în conferința „Procedee moderne de prăjire a acidului sulfuric", prezentată de către doctorul chimist Barwasser, de la firma Lurgi din Germania, s-a făcut o trecere în revistă a situației actuale a industriei de acid sulfuric și ceea ce am găsit în mod particular interesant, pe lîngă prezentarea utilajelor moderne cunoscute, este faptul că în instalațiile existente se merge pe ideea cuplării unui cazan recuperator cu vechile cuptoare mecanice etajate, astfel încît căldura să poată fi recuperată și în instalațiile existente fără a necesita investiții costisitoare. Această problemă este demnă de reținut, deoarece nu în toate împrejurările rentează transformarea instalațiilor existente cu cuptor etajat în instalație cu cuptor cu pat fluidizat sau ciclonare, mai cu seamă la capacități reduse de producție.

O altă conferință interesantă a fost aceea a inginerului Nikoletis, tratînd despre mersul uzinelor de acid sulfuric cu camere sau reactori din oțel. Autorul a arătat că acest procedeu intensiv de fabricare a acidului sulfuric este bazat pe lucrările lui Pierre Kachkaroff și Camille Matignon. Esențialul acestor metode constă în determinarea limitelor de densitate și de nitrozitate a acidului, între care dubla absorbție era nu numai simultană, dar în practică, completă. Ipoteza de bază a acestui procedeu constă în considerarea reacției de formare a acidului sulfuric în fază lichidă ca o reacție bimoleculară, ceea ce dă — drept corolar — proporționalitatea directă dintre viteza de reacție și concentrația bioxidului de sulf, pe de o parte, iar pe de altă parte, pentru aceeași concentrație de SO_2, între viteza de reacție și concentrația nitroasă a acidului.

Kachkaroff nu a făcut nici o distincție între nitrozitatea totală a acidului și cea activă, care depinde de gradul de disociere totală a acidului nitrosil sulfuric.

Instalația este construită din oțel carbon, utilizînd foarte puțin oțel antiacid în cîteva părți. Oțelul antiacid este de tipul Cr Ni — 18/8. De asemenea, se utilizează policlorura de vinil, puternic polimerizată. Principiul este bazat pe pasivizarea oțelului prin acțiunea acidului sulfuric foarte concentrat. De observat că reacția are loc numai în faza lichidă; cel mai important lucru este compoziția acizilor și distribuția lor. Autorul indică necesitatea lucrului cu acid sulfuric între 73 — 74%; în aceste condiții, coroziunea nu are loc.

În sistemul descris, acidul este — în general — cald. Acele părți unde are loc o scădere de temperatură sînt supuse atacului, motiv pentru care în aceste porțiuni ale aparaturii, cît și acolo unde are loc o mărire de viteză de circulație, se introduce oțel inoxidabil. Acest fenomen are loc, în special, în primul turn de reacție și în bacurile tampon pentru acizii puternic nitrozați. Ceea ce este caracteristic este cvasidisparița turnurilor Gay-Lussac, ele fiind reduse la volume foarte mici. Indicii indicați sînt deosebit de interesanți.

Consum: 7 kg NH_3/t H_2SO_4 monohidrat — 20-22 kWh/t monohidrat. Randamentul de transformare $\frac{SO_2}{SO_3} = 99{,}8\%$, ceea ce pare aproape neverosimil, dar este întocmai cifra indicată de autor, urmînd a fi verificată.

Instalațiile de acest tip par a fi foarte puțin sensibile putînd utiliza gaze foarte diluate. Din acest punct de vedere este indicată în deosebi cuplarea acestor instalații cu instalațiile metalurgiei neferoase. Autorul a accentuat că cel mai bun sistem de camere se găsește actualmente în Uniunea Sovietică.

În domeniul fabricației bicromatului, a fost interesantă comunicarea profesorului Delayannis, de la Universitatea Tehnică din Atena, care a vorbit despre înlocuirea acidificărilor în procesul de fabricație a bicromatului de sodiu, cu electroliza cromatului. Cu această ocazie, se recuperează concomitent oxigenul, hidrogenul și soda caustică. Indică metoda tratării în cuptor a minereurilor de crom cu sodă caustică, în loc de sodă calcinată — metodă preconizată de altfel — produsul urmînd a fi supus electrolizei. Consumul de curent indicat este de 1,8 kWh la 1 kg de bicromat. Pe această cale, se poate obține și bicromat p.a.

Acest procedeu a fost încercat în stație pilot, la o uzină din Pireu. Pentru a ne putea pronunța asupra lui, ar trebui să cunoaștem aspectul lui tehnico-economic.

Aceste cîteva conferințe menționate arată, în parte, caracterul congresului, bineînțeles privit din punctul de vedere al anorganicianului. Aș vrea să arăt, în treacăt, că un deosebit interes a prezentat din punct de vedere al chimiei organice, punîndu-se accentul — în raport cu congresele anterioare — asupra dezvoltării petrolo-chimiei.

Din discuțiile purtate între tehnicienii diverselor țări, a reieșit tendința de fabricare pe scară largă a acetilenei din gaz metan, acolo unde aceasta există, problema fiind atacată concomitent într-o serie de țări industriale cu tendința de a înlocui — într-un viitor apropiat — fabricarea acetilenei din carbid. Cu ocazia congresului, participanții au putut vizita uzine din industria chimică greacă și unele uzine din industriile înrudite. De remarcat posibilitățile vaste care există în domeniul dezvoltării industriei, datorită unei baze de materii prime satisfăcătoare, în special în domeniul chimiei și al metalurgiei neferoase.

În urma acestui congres, deosebit de interesant, se poate afirma că există motive și condiții pentru o colaborare fructuoasă între specialiștii greci și ai noștri, în vederea dezvoltării industriei ambelor țări.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

O NOUĂ METODĂ DE REDUCERE A OXIDULUI DE FIER

Reducerea oxidului de fier poate fi realizată într-un reactor special, în stare fluidizată, cu ajutorul gazului metan. Metanul intră în partea de jos a reactorului, iar Fe_2O_3 sus. Reacția are loc la 900°C. La pornire reactorul se încălzește întîi prin arderea gazului metan, pînă la temperatura cracării metanului. În acest moment se începe cu introducerea oxidului de fier și procedeul merge în continuu mai departe. Se obține un praf de fier cu un conținut de 5—30% FeO, care se poate utiliza la fabricarea electrotermică a oțelului. Gazele reziduale conțin oxid de carbon, bioxid de carbon și apă. În privința bilanțului termic al procedeului există încă dificultăți.

S-au propus unele variante ale procedeului, folosind în loc de metan hidrogen sau un amestec de hidrogen și oxid de carbon.

01—1—001

FABRICAREA BROMAȚILOR

S-a elaborat o nouă metodă electrolitică de fabricație a bromaților din bromuri, folosind în loc de anozi de grafit, anozi confecționați din bioxid de plumb. Dezavantajul anozilor de grafit este, pe de o parte că bromatul care se formează are o colorație galbenă, neplăcută, pe de altă parte, că din grafit se formează un nămol, care deranjează procesul tehnologic. La folosirea anozilor de bioxid de plumb nu se manifestă aceste dezavantaje.

A fost pus recent în funcție o stație pilot pentru obținerea bromurilor, care lucrează cu anozi de bioxid de plumb, la temperatură de circa 71°C, la tensiune de 3,5 V și la 525 A (28A/cm²).

Pierderile de anod se cifrează la circa 58 g/t bromat. Randamentul în bromat (neevaporat) este 97%.

01—1—002

BORAZAN

A fost preparat un nou material, denumit borazan, care este din punct de vedere chimic nitrură de bor cubic.

Acest compus este foarte similar diamantului în privința durității, structurii cristaline și a densității, este însă mult mai rezistent la temperaturi înalte. Pe cînd diamantul arde în prezența aerului la circa 870°C, borazanul rezistă bine încă la 1 925°C. Această rezistență la oxidare va face posibilă confecționarea uneltelor de tăiere și polizare cu o viteză mult mai mare. Pînă în prezent s-au obținut cîteva grame din această substanță, lucrînd la temperatura de 1 650°C și la presiune de 6 960 kg/cm². Prin analiza roentgenografică s-a putut constata că în rețeaua spațială a cristalelor, azotul și borul sînt așezați în mod similar ca atomii de carbon în diamant. Nitrura de bor cunoscută pînă în prezent se cristalizează în sistem hexagonal.

01—1—003

CINABRU DE CADMIU

Cinabrul de cadmiu aparține unei noi clase de pigmenți anorganici care a fost creată în vederea înlocuirii roșului de cadmiu. Este știut că roșul de cadmiu este din punct de vedere chimic un amestec din sulfură și selenură de cadmiu. Cu cît pigmentul, conține mai mult seleniu cu atît mai închisă este coloarea. Din cauza folosirii seleleniului în industria electronică și pentru scopuri strategice, prețul acestuia a crescut vertiginos, ceea ce a cauzat o scumpire excesivă a roșului de cadmiu, care este un pigment foarte valoros și mult utilizat din cauza proprietăților sale excelente, în industria maselor plastice.

Din punct de vedere cristalografic, roșul de cadmiu este un cristal mixt, compus din cele două combinații chimice. Pe baza acestui fapt s-a încercat obținerea unor cristale mixte, cu înlocuirea selenurii de cadmiu cu sulfură de mercur. Încercarea a fost justificată prin faptul că radiile ionilor de cadmiu, de mercur, de seleniu și de sulf sînt foarte apropiate și astfel formarea cristalelor mixte este teoretic posibilă.

Culoarea cinabrului de cadmiu depinde de conținutul în mercur și variază de la portocaliu pînă la maroul cel mai închis. Cu creșterea conținutului de mercur, coloratia devine tot mai închisă. Din punct de vedere al intensității și al puterii de acoperire, cinabrul de cadmiu este cel puțin egal cu roșul de cadmiu.

Cinabrul de cadmiu poate fi întrebuințat la colorarea celor mai diferite mase plastice, ca de exemplu polistiren, polietilenă, nylon, perlon, rășini poliesterice etc., pînă la temperaturi de prelucrare de cel mult 280 ... 300°C.

Este de remarcat că sulfura de mercur este un compus complet lipsit de toxicitate și astfel noul pigment nu prezintă nici un pericol la prelucrare.

Cercetările roentgenografice au dovedit că cinabrul de cadmiu este întradevăr un cristal mixt.

01—1—004

METODĂ NOUĂ PENTRU PREPARAREA ZIRCONIULUI PUR

Se construește actualmente o nouă fabrică de zirconiu, de o capacitate de circa 1000 t pe an, care va produce zirconiu pur pentru industria nucleară, precum și zirconiu tehnic pentru scopuri industriale. Drept materie primă se întrebuințează tetraclorură de zirconiu cu un conținut de circa 2% tetraclorură de hafniu. Tetraclorura de zirconiu se dizolvă în apă și se descompune în clorură de zirconil și acid clorhidric. Soluția apoasă se tratează cu o solutie de rodanură de amoniu și hidroxid de amoniu. Se formează un compus complex al clorurii de zirconil și de hafnil cu acid rodanic. Avînd în vedere că complexul clorurii de zirconil se dizolvă mai greu în metilizobutil cetonă, cele două metale se separă prin extracție selectivă cu acest solvent. După extracția hafniului, soluția apoasă a combinației complexe de zirconiu, se tratează consecutiv cu acid sulfuric și hidroxid de amoniu. Se precipită hidroxid de zirconiu care se separă prin filtrare și se calcinează la 800°C, pentru a-l transforma în oxid de zirconiu. Oxidul astfel obținut, liber de hafniu se transformă din nou prin clorurare în tetraclorură de zirconiu. Din aceasta se obține zirconiu prin reducere, fie cu sodiu, fie cu magneziu. Se pare că reducerea cu sodiu metalic este mai avantajoasă, deoarece sodiul lichid este mai ușor de manipulat ca magneziul și dă un zirconiu mai pur. De asemenea, instalația pentru reducerea cu sodiu este cu 40% mai ieftină decît cea pentru magneziu.

Zirconiul obținut prin reducerea cu sodiu se prezintă ca un burete dens, care conține cantități mici de clorură

de sodiu şi sodiu nereacţionat. Zirconiul brut se macină apoi şi se tratează cu apă. După acest tratament zirconiul mai conţine 0,3—0,5% NaCl şi 0,02% sodiu. Pentru purificarea finală, buretele de zirconiu se încălzeşte într-un cuptor electric la 1 800°C, într-un curent de argon, cînd impurităţile se evaporă. Zirconiul pur, topit, curge pe un disc rotativ cu ajutorul căruia se obţin bucăţi de zirconiu cu un diametru de circa 25 mm.

Zirconiul sub această formă nu prezintă nici un pericol de incendiu, spre deosebire de burete, care este inflamabil.

01—1—005

RECUPERAREA ACIDULUI SULFURIC Acidul sulfuric deşeu, provenind de la industria de prelucrare a oţelului, conţinînd sulfat de fier, poate fi recuperat foarte avantajos, fără instalaţie de contact sau de cameră, după noul procedeu Ruthner. Acest procedeu a dat rezultate foarte bune în încercări de laborator şi pilot şi în prezent se lucrează la o instalaţie semiindustrială, avînd o capacitate anuală de 650 t.

Soluţia de acid sulfuric se saturează în mod continuu cu acid clorhidric gazos. Clorura de fier care se formează, se precipită şi se separă prin centrifugare şi se transformă prin prăjire în oxid de fier. Acidul sulfuric trece, împreună cu gazele rezultate de la prăjire într-un turn, de unde acidul clorhidric se adsoarbe în acid clorhidric soluţie, de 21%. Acidul sulfuric liber de acid clorhidric se recirculă, acidul clorhidric de 36%, rezultat de la adsorbţie se diluează din nou la o concentraţie de 21% şi serveşte pe de o parte la obţinerea acidului clorhidric gazos necesar pentru precipitarea clorurii de fier, pe de altă parte pentru adsorbţia acidului clorhidric gazos. Oxidul de fier poate fi folosit direct pentru alimentarea furnalului. La acest procedeu nu există nici un deşeu şi nu este nevoie de compuşi chimici, decît pentru complectarea pierderilor.

01—1—006

PROCEDEU PENTRU PURIFICAREA ACIDULUI DE SPĂLARE - DEŞEU DE LA FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC DE CONTACT DIN PIRITE CU CONŢINUT DE ARSEN Acidul de spălare (conţinînd de exemplu 62% H_2SO_4 şi 25 g/l As_2O_3 se amestecă cu cenuşă de pirită în proporţie de 0,7 : 1. Se formează sulfat de fier şi cea mai mare parte a arsenului se leagă cu fier. Pentru realizarea procesului este suficient de a recircula 10% cenuşă de pirită.

01—1—007

PROCEDEU DE OBŢINEREA UNUI ACETAT ACID DE SODIU SOLID ŞI STABIL Acid acetic solid şi stabil (înlocuitor al CH_3COOH) se obţine prin tratarea CH_3COOH glacial, cu cantităţi stoechiometrice de NaOH anhidru sau Na_2CO_3 anhidru la 100...120°C. Topitura obţinută cu compoziţia — $CH_3COONa + 2\,CH_3COOH$ (lichid transparent la 80°C) se întăreşte în forme. Produsul măcinat este stabil la depozitare şi poate fi transportat în ambalaj de carton.

01—1—008

IMBUNĂTĂŢIREA FABRICĂRII SULFURII DE CARBON Pentru utilizarea mai completă a volumului retortelor de fabricare a CS_2 şi mărirea capacităţii de producţie a acestor retorte, se introduc în retortă vapori de sulf în loc de sulf lichid ca pînă în prezent .Pentru aceasta, între topitorul de S şi retortă, în camera de încălzire a blocului de retorte, se instalează un vaporizator cu o capacitate de 50 l, din oţel turnat, în care sulful lichid intră prin liberă cădere, iar vaporii de S_8 ies printr-o conductă în ştuţul retortei.

Ca rezultat al instalării vaporizatorului de sulf, productivitatea se ridică cu 25—30%, scad pierderile de S şi se îmbunătăţesc condiţiile de lucru.

01—1—009

EXTRACŢIA URANIULUI Pe baza încercărilor executate într-o instalaţie pilot s-a început construcţia unei instalaţii industriale pentru fabricarea uraniului, avînd o capacitate de prelucrare de 630 t minereu pe zi. Cu toate că în ultimii ani a fost preferată metoda de separare cu schimbători de ioni, instalaţia industrială va lucra după un procedeu de extracţie cu solvenţi.

Minereul de uraniu măcinat se extrage întîi în mod obişnuit cu acid sulfuric, apoi nămolul se tratează cu un agent de reducere pentru a împiedica extracţia ionului feric. Soluţia limpezită se extrage în contracurent, în patru etape cu o soluţie de 3% acid dodecilfosforic în petrol lampant, folosind o proporţie de soluţie — solvent 7 :1. Uraniul se extrage apoi cu acid clorhidric 10 *n* din petrol, sub formă de clorură de uranil, UO_2Cl_2. Proporţia între solvent şi acid clorhidric este 10 :1, la această operaţie. Soluţia de clorură de uranil se tratează cu amoniac şi se precipită diuranatul de amoniu, care se transformă prin calcinare la 600°C în hidroxid de uraniu cu un conţinut de 75—85% U_3O_8.

În cursul încercărilor pilot s-a observat că după un anumit timp solventul îşi pierde din eficacitate, din cauză că acidul clorhidric nu elimină complet impurităţile formate de alte metale, ca de exemplu titan şi toriu. Acest neajuns a fost eliminat prin tratarea petrolului lampant, după extracţia cu HCl, cu acid fluorhidric. Folosind acest tratament, petrolul lampant îşi păstrează eficacitatea şi după 30 cicluri de lucru, complet neschimbat. Actualmente se studiază posibilitatea extracţiei directe a nămolului, fără a proceda la clarificarea soluţiei.

Pentru extracţie a fost întrebuinţat un vas, avînd un diametru de circa 1,8 m cu un debit de 40 l lichid pe minut.

01—1—010

PROCEDEU CONTINUU DE OBŢINERE A SOLUŢIILOR DE SULFAT DE HIDROXILAMINĂ La obţinerea soluţiilor de sulfat de hidroxilamină prin reacţia dintre SO_2 şi o soluţie de NH_4NO_3 la rece cu formarea disulfonatului de hidroxalimină şi hidroliza acestuia din urmă la încălzire, procesul se efectuează continuu, trecînd concomitent SO_2, soluţie de $(NH_4)_2CO_3 + NH_4HCO_3$ şi soluţie de NH_4NO_2 în soluţie de disulfonat de hidroxilamină la *p*H ~ 2,0—2,5.

01—1—011

IZOTOPII EINSTEINIULUI Au fost identificaţi 5 noi izotopi ai einsteiniului, avînd greutăţi atomice 248 — 252. Izotopul cu greutatea atomică 248 a fost identificat între elementele formate la bombardarea californiului, — 249 cu deuteroni, avînd o energie de 18 — 22 MeV. Izotopii einsteiniului cu greutăţi atomice 249, 250, 251 şi 252 au fost obţinuţi prin bombardarea berkeliului — 249 cu ioni de heliu. Au fost determinate perioadele de înjumătăţire şi produsele de dezagregare ale acestor izotopi.

01—1—012

CIANAMIDA S-a elaborat o metodă îmbunătăţită de laborator pentru prepararea cianamidei. Cianamida de calciu impură din comerţ se dizolvă într-o soluţie caldă de cianamidă. După filtrare se obţine o soluţie de cianamidă de calciu acidă: $Ca(NH.CN)_2$, care se menţine la *p*H = 7, prin introducerea continuă de CO_2. După filtrarea carbonatului de calciu, se obţine o soluţie de cianamidă de 10%. O parte a acestei soluţii se întrebuinţează la dizolvarea unei noi şarje de cianamidă de calciu, iar cealaltă parte se acidulează la *p*H = = 6 cu acid acetic şi se concentrează pînă la un conţinut de 60% H_2CN_2 în vid. la 40°C. Această soluţie se filtrează pentru eliminarea diciandiamidei şi filtratul se concentrează din nou în vid pînă la un conţinut de 70—80%. După răcire, filtrare şi uscare se obţine un H_2CN_2 avînd o puritate de 95%. Sînt descrise proprietăţile şi utilizările cianamidei, precum şi prepararea cianamidei de plumb şi a altor derivaţi ai cianamidei.

01—1—013

FABRICAREA APEI OXIGENATE În acest procedeu se folosesc materii prime ieftine, uşor de procurat, fără aparatură complicată sau costisitoare, astfel ca : celule electrolitice, reactori care funcţionează sub presiune, sau hidrogenare catalitică.

Procedeul este bazat pe oxidarea şi pe reducerea ciclică a unui compus intermediar, care se oxidează uşor, lucrînd cu un solvent organic. Faza organică conţine un compus hidrazo care este tratat cu oxigen la 20/40°C pentru a forma apă oxigenată. În cazul cînd se formează o emulsie, fazele sînt separate şi apa oxigenată poate fi izolată din stratul apos, astfel ca să se obţină un produs a cărui concentraţie poate să atingă 95%. Totuşi este preferabil să se adaoge apă, astfel, încît să se obţină apă oxigenată cu o concentraţie de 25—70%. Soluţia de compus azo în solvenţii organici este redusă în compus hidrazo prin agitare cu sulfură acidă de sodiu sau de calciu lucrînd la 20 ... 40°C.

De pildă se dizolvă 184 kg hidrazobenzen în 3,7 m³ de benzen şi se agită cu 56,9 kg de apă făcînd să treacă oxigenul în recipient. În aceste condiţii 32 kg de oxigen sînt absorbite şi transformă hidrazobenzenul în azobenzen. Se opreşte agitarea şi se lasă stratul apos să se separe prin decantare. Se obţin astfel 87,5 kg de apă oxigenată de 35%. Se prepară o soluţie reducătoare făcînd să treacă hidrogen sulfurat, peste 800 litri de soluţie de 10% de sodă caustică lucrîndu-se peste 30°C pînă cînd se obţin 68 kg de hidrogen sulfurat absorbit. Această soluţie este adăugată la soluţia azobenzen şi se agită puternic lucrînd între 20 ... 40°C pînă cînd reducerea în hidrazobenzen este completă. Se opreşte agitarea, se separă fazele şi soluţia de hidrazobenzen se reîntoarce în fabricaţie. Soluţia apoasă, care este formată dintr-o soluţie de sulfură de sodiu, este adusă la fierbere, tratată cu un curent de aer pînă cînd dispare coloraţia roşie, concentrată şi prin răcire dă cristale de $S_2O_3Na_2 \cdot 5\ H_2O$.

01—1—014

PREPARAREA TORIULUI FOARTE PUR PRIN METODA CU IOD

Se întrebuinţează aşchii de toriu care conţin puţine impurităţi metalice. Toriul este introdus într-un tub încălzit la 510°C, în care este vid şi prin care se trec vapori de iod. Iodura de toriu formată este încălzită, iar toriul este condensat la 455...485°C.

Metalul se prezintă sub formă de granule, suficient de maleabile, care pot fi îndoite pînă la 180°C fără a se sfărăma. Toriul rezultat conţine 1/6 din carbonul conţinut în toriul folosit ca materie primă, de asemenea, se reduce conţinutul în oxigen la 1/10 şi a azotului sub 1/3 faţă de cantităţile conţinute de toriul iniţial.

Proprietăţile mecanice ale toriului sînt foarte mult modificate datorită impurităţilor nemetalice: astfel prezenţa unor cantităţi mici de carbon scade duritatea.

01—1—015

Chimie Organică

ALCHILAREA AMINELOR AROMATICE

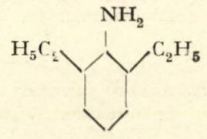
Au fost preparate amine aromatice alchilate în nucleu, din hidrocarburi olefinice şi amine aromatice, folosind drept catalizator compuşii de aluminiu a aminelor aromatice. Radicalul de alchil intră în nucleu, în poziţie orto faţă de grupa amină. Reactivitatea hidrocarburilor olefinice este cea mai pronunţată la etilenă şi descreşte treptat la propilenă, butilenă şi izobutilenă. Acţiunea catalitică a compuşilor de aluminiu poate fi mărită prin adăugarea de clorură de aluminiu şi a altor catalizatori de tip Friedel-Crafts.

În cazul cînd se întrebuinţează drept catalizatori compuşi alcalini sau alcalino-teroşi a aminelor, radicalul de alchil intră ca substituent în grupa aminică, formîndu-se derivaţi substituiţi la nivelul atomului de azot.

Cu ajutorul acestei metode de alchilare în nucleu a aminelor aromatice s-au putut obţine uşor compuşi, care au fost greu accesibili pînă în prezent.

Prepararea catalizatorului este simplă, deoarece aluminiul sub formă de praf sau răzături se dizolvă uşor la încălzire în amine, de exemplu în anilină, cu dezvoltare de hidrogen. În vederea accelerării dizolvării, aluminiul poate fi activat cu cantităţi mici de sublimat. Se formează trianilidă de aluminiu.

Un mod de lucru tipic este următorul: un amestec de 300 g anilină, 6 g aluminiu şi 0,1—0,2 g sublimat se încălzeşte într-o autoclavă la 330 ... 340°C şi apoi se introduce sub o presiune de 200 at etilenă. Reacţia are loc imediat şi presiunea scade din cauza consumării etilenei. Din această cauză se introduce din cînd în cînd din nou etilenă, pînă la un consum de 2 molecule etilenă la o moleculă anilină. Reacţia durează 2 ore. Rezultă 2,6-dietil-anilină:



cu un randament de 85—88%. Temperatura reacţiei poate fi micşorată, prin adăugare de clorură de aluminiu sau tetraclorură de staniu, tetraclorură de titan, tetraclorură de siliciu, fluorură de bor şi clorură de zinc, împreună cu clorură de aluminiu la amestec de reacţie. Concomitent creşte şi randamentul în urma acestor adaosuri şi timpul de lucru se prescurtează foarte mult.

Amine substituite cu grupe alchilice, ca de exemplu toluidine, xilidine, precum şi diamine aromatice pot fi, de asemenea, alchilate cu ajutorul acestei metode. Amine secundare, ca difenilamina reacţionează în mod similar.

Este de remarcat că fenolii reacţionează, de asemenea cu hidrocarburi olefinice, în prezenţa fenilaţilor de aluminiu. Se formează mai ales alchil-fenoli substituiţi în poziţie orto.

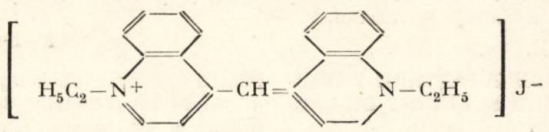
01—2—001

STADIUL ACTUAL AL CHIMIEI SENSIBILIZATORILOR FOTOGRAFICI

Emulsiile fotografice, pe bază de halogenuri de argint sînt sensibile la lumină numai în limitele spectrului vizibil, între 4 000 şi 5 000 unităţi Å, faţă de ochiul omului, care cuprinde spectrul între 4 000 şi 7 500 Å. Aceasta înseamnă că emulsiile fotografice sînt lipsite complet de sensibilitate în domeniul undelor mai lungi (roşu, infraroşu). Prin adăugare de cantităţi foarte mici (1—30 mg pe kg emulsie) a sensibilizatorilor optici, emulsiile pot fi sensibilizate pentru anumite lungimi de undă şi pot fi folosite astfel pentru scopuri speciale, ca de exemplu fotografiere în culori şi fotografiere în infraroşu.

Din punct de vedere chimic aceşti sensibilizatori aparţin clasei coloranţilor cianinici şi polimetinici, care nu sînt stabili la lumină şi sînt în stare pură foarte labili. Primul stabilizator bine utilizabil, care este şi azi folosit în prepararea emulsiilor fotografice a fost eritrosina, o tetraiodfluoresceină, care aparţine coloranţilor trifenilmetanici şi care constituie ca atare o excepţie.

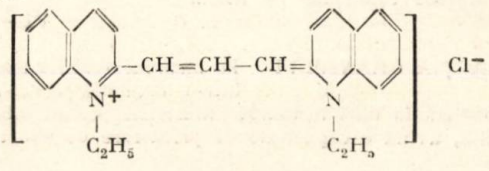
Coloranţii cianinici au fost obţinuţi prima dată prin condensarea iodetilatului de chinolină cu iodetilatul de lepidină, aşa numită albastru de chinolină:



precum şi coloranţii similari obţinuţi din iodetilat de chinolină şi iodetilat de chinaldină (roşu de etil) şi din iodetilat de chinaldină şi 2 -iod-chinolin-iodetilat sînt monometine, care sensibilizează între 5 600—6 300 Å, adică pînă la roşu deschis.

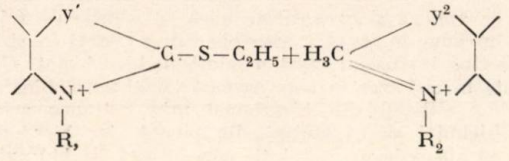
Prin mărirea numărului grupelor metinice la trei în molecula colorantului cianinic, sensibilitatea lor creşte pînă la 7 350 Å adică pînă la infraroşu în cazul rubrocianinei.

Primul colorant de acest tip, pinacianolul are următoarea formulă:



Mai tîrziu au fost obținute penta, hexa și nonametine, dar și nucleele aromatice au fost schimbate. În afară de chinolină s-au folosit alte nuclee heterocilcice, ca de exemplu, oxazole, tiazole, tiadiazole, tiazoline, pirolidine, selenazole, benztazole, etc.

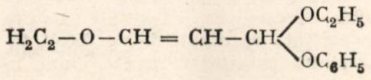
La sinteza coloranților monometinici s-a elaborat un alt procedeu pe lîngă cel bazat pe reacția iodurilor de alchil. La acest procedeu, care poate să aibă o utilizare mai largă, un tioeter de alchil reacționează cu al doilea component :



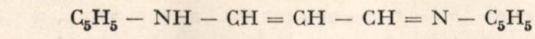
unde *y* înseamnă grupe $-CH=CH-$, O, S, Se, $=C(CH_3)_2$ etc.

Coloranții trimetinici se obțin prin condensarea compusului de metil-cicloamoniu cu formaldehidă, cloroform sau cu un ester ortoformic.

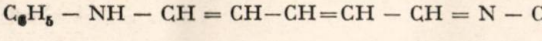
În mod similar se obțin și pentametine, dacă în loc de ester ortoformic se întrebuințează etoxi-acrolein-acetat :



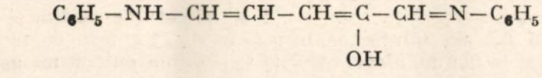
sau anilino-acrolein-anil :



Pentru polimetine superioare, de exemplu pentru heptametine se întrebuințează anilino-pentadienal-anilul, care se obține prin scindarea piridinei :

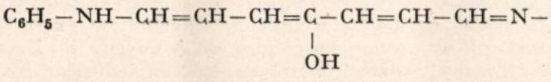


sau dianilul hidroxi-glutacon-aldehidei :

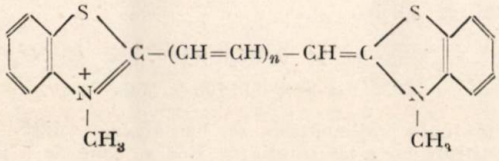


obținut prin scindarea furfurolului.

La scindarea furfuracroleinei se obține un produs intermediar cu 7 grupe metinice :

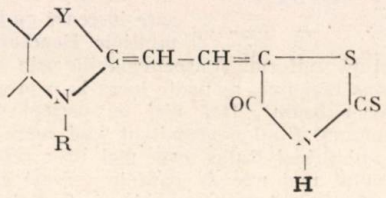


Maximul de absorbție și de sensibilizare crește linear cu numărul grupelor metinice din moleculă. De exemplu la coloranti benzotiazo-cianinici de tip :



maximul de sensibilizare crește de la 4 500 Å, cît este la compusul monometinic, pînă la 10 200 Å la colorantul respectiv undecametinic. Acești coloranți care absorb în infraroșu atît de îndepărtat, sînt foarte sensibili la căldură și emulsiile preparate cu ei trebuie să fie păstrate la temperaturi joase. Acești coloranți sînt întrebuințați mai ales pentru scopuri astronomice.

Din grupa merocianinelor trebuie să fie menționate rodocianinele cu formula generală :



Unii dintre acești coloranți au coloratie galbenă și sensibilizează totuși în albastru. Este foarte important faptul că ei nu colorează hîrtia și astfel pot fi folosiți ca sensibilizatori pentru hîrtie, fapt care interesează industria grafică. Sensibilizatorii cei mai importanți pentru filmul colorat aparțin de asemenea acestei clase.

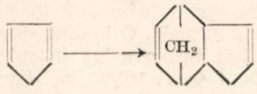
Nu s-a putut stabili exact nici pînă în prezent modul de acțiune al sensibilizatorilor optici. Atît este cert însă că pentru a avea acest efect, colorantul trebuie să aibă un sistem electronic foarte uniform, iar molecula trebuie să fie plană.

01—2—002

PROPRIETĂȚILE ȘI ÎNTREBUINȚAREA CICLOPENTADIENEI

Ciclopentadiena este un compus ușor accesibil, în cantități mari, ca produs secundar din fracțiunile de la distilarea benzenului și din benzine de cracare. De aceea, aceasta poate fi considerată ca o materie primă ieftină pentru diverse scopuri sintetice.

Ciclopentadiena nu este stabilă la temperatura camerei și se dimerizează în diciclopentadiena :

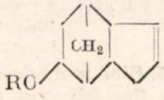


sub care formă este comercializată ciclopentadiena.

Ciclopentadiena are trei grupe reactive distincte și anume : legăturile duble ca atare, sistemul de legături duble conjugate și grupa metilenică, activă. Din cauza prezenței acestor grupe foarte active, ciclopentadiena, precum și diciclopentadiena reacționează cu o serie întreagă de substanțe chimice, prin formare de diverși compuși ciclopentadienici, care au importanță industrială.

În urma cercetărilor efectuate în ultimii 10 ani, au fost puse la punct mai multe insecticide pe bază de ciclopentadiene, dintre care trebuie să fie menționate în special aldrina, dialdrina și velsicolul (chlordane). Acestea reprezintă compușii clorurați ai ciclopentadienei, modificați cu ajutorul sintezei Diels-Alder.

Compușii de adițiune ai diciclopentadienei cu alcooli și fenoli :



au un miros intens plăcut, în special derivații metilici, etilici, izopropilici și alilici, care pot fi folosiți în parfumerie.

Compușii ciclopentadienici pot fi folosiți de asemenea la fabricarea plastifianților a produselor intermediare și a medicamentelor.

Este foarte important în industria lacurilor, produsul de polimerizare a ciclopentadienei cu ulei de in, care are proprietăți foarte avantajoase.

Avînd în vedere caracterul nesaturat al ciclopentadienei aceasta poate forma în prezența aerului compuși peroxidici explozivi. Din această cauză măsuri de precauție, așa cum se obișnuiește la distilarea eterului etilic se vor lua la distilarea ciclopentadienei.

01—2—002

FABRICAREA ANHIDRIDEI FTALICE PRIN OXIDAREA NAFTALINEI IN PAT FUIDIZAT

Avantajele fabricării anhidridei ftalice în pat fluidizat, asupra metodei vechi, care lucrează cu pat fix, sînt multiple. Reactorul lucrează la o temperatură uniformă şi uşor reglabilă prin care se obţine un produs mai pur, se poate lucra la o proporţie mult mai mică aer-naftalină, fără nici un pericol de explozie, securitatea muncii fiind concomitent mai mare; problema condensării anhidridei ftalice este mai uşor rezolvată, din cauza volumului mai mic de gaze la aceeaşi cantitate de produs şi în fine, căldura de reacţie poate fi întrebuinţată la generarea aburului de înaltă presiune, folosind în acest scop catalizatorul cald. Trebuie menţionat însă, că pe lîngă aceste avantaje evidente există şi dificultăţi serioase în conducerea operaţiilor, care nu au fost încă complet rezolvate în unele întreprinderi.

În industria petroliferă, unde se lucrează la cracarea catalitică cu un catalizator ieftin, se întrebuinţează cicloane pentru recuperarea acestuia, cu toate că la acest mod de lucru pierderile sînt inevitabile. La fabricarea anhidridei ftalice unde se întrebuinţează un catalizator scump (pentoxid de vanadiu), pierderile sînt inadmisibile şi din acest motiv gazele trebuie să fie filtrate. Alegerea materiei de construcţie a filtrelor constituie o problemă dificilă, deoarece acestea trebuie să lucreze la temperaturi destul de ridicate în vederea evitării condensării produselor lichide şi gudronoase în porii filtrelor. Avînd în vedere temperatura înaltă şi şocurile termice şi mecanice, care au loc, filtrele ceramice poroase sînt mai puţin adecuate. Mai bune sînt filtrele confecţionate din oţel inoxidabil poros, însă o baterie din acest material este scumpă şi durata ei de funcţionare este limitată din cauza astupării porilor cu catalizatorul fin divizat. Problema filtrului a fost rezolvată prin folosirea fibrelor de sticlă drept material filtrant sub formă de ţesătură de sticlă, pîslă şi benzi. Filtrul constă dintr-un cilindru de oţel perforat, înfăşurat în mai multe straturi de ţesătură de sticlă şi pîslă. O baterie dintr-o serie de astfel de filtre funcţionează într-o uzină începînd din anul 1952, la temperatura de 450 ... 500°C pe deplin satisfăcător.

Condensarea anhidridei ftalice obţinute în reacţie are loc, fie în camere spaţioase, fie în vase de condensare tubulare, care funcţionează ca schimbător de căldură, lucrînd în paralel. Un vas de condensare serveşte la topirea condensatului, pe cînd celălalt condensează anhidrida ftalică din gaze. Topirea este necesară pentru a putea elimina anhidrida uşor din vas. Avînd în vedere că ambele metode de condensare au anumite deficiente, s-a elaborat un nou tip de vas de condensare multitubular de o construcţie specială, care funcţionează mai bine, decît sistemele anterioare.

01—2—003

Chimie Analitică

FOLOSIREA OXIZILOR DE FIER PENTRU ADSORBŢIE CROMATOGRAFICĂ

Cercetările au arătat că oxizii de fier obţinuţi din oxihidrat de fier amorf, sînt foarte adecvaţi pentru adsorbţia cromatografică, fiind mai selectivi decît oxidul de aluminiu. Oxihidratul de fier trivalent se obţine în modul următor: la o soluţie de 1 000 g $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ în 2 400 ml apă se adaugă sub agitare continuă 2 400 ml soluţie de amoniac 6%. Precipitatul se centrifughează, se spală de ioni de azotat şi se usucă la 50°C. După 2 zile se macină, eventual cu ajutorul unei mori coloidale. Prin încălzirea acestui produs la diferite temperaturi, se obţin oxizi cu activităţi diverse. Maximul de activitate au preparatele care au fost calcinate la 180 ... 220°C timp de circa 10 ore. Activitatea preparatelor încălzite peste 680°C, este redusă.

Cu ajutorul acestor oxizi de fier s-au executat separări cantitative de diverse substanţe, dintre care şi unele care nu au putut fi separate pînă în prezent cu ajutorul oxidului de aluminiu.

Sînt descrise exemple de separare a *p*-metoxi-azobenzenului de azobenzen, a antracenului de tetracen, a extractelor din culturi de streptomicete, etc. şi o purificarea antracenului brut.

Dezavantajul metodei, că se lucrează cu un adsorbant colorat, are puţină importanţă faţă de avantajele evidente.

01—3—001

DETERMINAREA MICROANALITICĂ A OXIGENULUI ŞI A AZOTULUI

Cu ajutorul acestei metode se poate determina oxigenul şi azotul dizolvat într-o cantitate de numai 1 ml apă. Proba de analiză şi o cantitate mică de soluţie de acid citric se introduc în condiţii anaerobe într-o pipetă (o siringă) care conţine în spaţiul mort o soluţie de bicarbonat. Gazele dizolvate în apă trec în faza gazoasă cu ajutorul bioxidului de carbon eliberat din bicarbonat prin acţiunea acidului citric. Lichidul se evacuează din pipetă, iar bioxidul de carbon se absoarbe cu o soluţie concentrată de hidroxid de potasiu. Gazele rămase după absorbţie de CO_2 se introduc într-un aparat microanalitic de gaze (descris detaliat în text original) unde ele sînt măsurate şi tratate cu o soluţie alcalină de pirogalol şi măsurate din nou. Conţinutul în oxigen se calculează din pierderea de volum, iar restul neabsorbit reprezintă azotul.

01—3—002

IDENTIFICAREA AMINELOR

Este cunoscut faptul că tetrafenilmetaboratul de sodiu este potrivit pentru precipitarea cantitativă a ionilor de potasiu şi amoniu precum şi a alcaloizilor, în soluţii acide. Încercările executate asupra aproximativ 120 amine au arătat, că o soluţie de 0,6% tetrafenilborat de sodiu precipită cantitativ acesta chiar în concentraţii foarte mici. Prezenta grupelor hidrofile în amină poate împiedica precipitarea. Compuşii de tip nou, ca de exemplu iodură de metil-dietil-sulfoniu sau clorură de S-benzil tiuroniu deranjează reacţia, deoarece şi aceştia dau un precipitat cu ionul de tetrafenil metaborat.

Pentru determinarea conţinutului în ionul tetrafenil metaborat ($C_6H_5)_4B^-$, în precipitate, a fost elaborată o metodă potenţiometrică, cu titrare cu azotat de sodiu. Cu ajutorul acestei metode şi prin determinarea punctului de topire se pot identifica rapid aminele.

01—3—003

DETERMINAREA VOLUMETRICĂ A SILICAŢILOR IN AGENŢI DE SPĂLARE

Se ia o probă de 50 ml soluţie, care corespunde aproximativ unei cantităţi de 1 g silicat de sodiu, i se adaugă 0,5 ml soluţie de roşu de metil (1 g roşu de metil dizolvat în 600 ml alcool etilic 95% şi diluat cu 400 ml apă) şi se titrează cu acid clorhidric *n* pînă la prima virare, consumînd *a* ml soluţie. Se adaugă acum 5 g fluorură de sodiu, se agită bine în vederea dizolvării cît mai complete a fluorurei de sodiu, se adaugă 25 ml alcool etilic, se neutralizează hidroxidul de sodiu (degajat la formarea fluosilicatului de sodiu) cu acid clorhidric *n*, folosind un exces de aproximativ 2 ml, avînd un consum de *b* ml HCl *n*. După această titrare se adaugă la soluţie 0,5 ml indicator roşu de metil -xilencianol FF (0,08 g roşu de metil, 0,2 g xilencianol FF dizolvat în 1 litru alcool etilic 95%) şi se retitrează cu o soluţie de NaOH *n* pînă la virare în gri, consumînd *c* ml soluţie NaOH. Din aceste date se calculează bioxidul de siliciu:

$$\% \ SiO_2 = (b - a - c) \times 0{,}01502 \times 100, \text{ iar } \% \ Na_2O = a \times 0{,}03100 \times 100.$$

În prezenţa carbonaţilor se barbotează soluţia, după prima titrare cu *a* ml soluţie de HCl *n*, timp de 5 minute cu un curent de aer liber de bioxid de carbon. În prezenţa fosfaţilor se întrebuinţează, drept indicator, o soluţie de 0,1% metiloranj în loc de roşu de metil. Diferenţa între metoda de mai sus şi metoda volumetrică se cifrează la ± 0,05% SiO_2. Pentru împiedicarea spumării excesive a soluţiei la barbotare, se recomandă un mic adaos de antispumant.

01—3—004

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Ştiri din U. R. S. S.

In nordestul Uniunii Sovietice, în bazinul Pecioara, în apropierea munţilor Urali, s-au descoperit mari zăcăminte de cărbuni cocsificabili care se găsesc sub tundră. Calitatea cărbunilor şi mărimea rezervelor asigură condiţii foarte economice pentru exploatarea lor; în acest sens primele două mine se află în curs de deschidere, fiecare din ele urmînd să dea în curînd cîte 600 000 t cărbune cocsificabil anual. Alte noi mine sînt prevăzute a fi deschise în viitorul apropiat.

*

Institutul de metalurgie al Academiei de Ştiinţe U. R. S. S. a pus recent la punct un procedeu pentru fabricarea de conductori metalici cu un diametru mai mic de 5 microni, acoperiţi cu un strat izolator de sticlă de 1 micron.

Metalul şi sticla în proporţii mici se topesc împreună cu ajutorul curenţilor de înaltă frecvenţă, iar din masa topită, sticla este trasă împreună cu metalul care se află în interiorul capilarei; firul astfel obţinut este apoi bobinat. Cu o picătură de cupru se pot fabrica cîţiva mii de metri de astfel de conductor care este folosit în construcţia aparatelor electronice foarte sensibile.

*

Extracţia şi exploatarea gazelor naturale în Uniunea Sovietică va creşte din anul acesta pînă în anul 1960 de peste cinci ori, iar numărul locuinţelor ce vor fi alimentate cu gaze naturale în această perioadă, va atinge 1 300 000.

Numai în regiunea Moscovei, în anul acesta, sumele acordate creării de reţele de gaze naturale au fost cu 86% mai mari decît în anul trecut. Prin alimentarea celor 132 oraşe cu gaze naturale, pînă la sfîrşitul acestui plan cincinal, se vor realiza mari economii de combustibili solizi, iar paralel eliberarea unor importante mijloace de transport care asigurau pînă acum aprovizionarea oraşelor şi care vor putea fi folosite pentru transportul altor mărfuri.

*

Institutul de cercetări pentru industria asbocimentului a pus la punct un material hidrofug pentru acoperiri, care prezintă o mare rezistenţă la agenţii atmosferici, o mare soliditate şi o excelentă elasticitate. Acest produs, denumit „ISOL" este un amestec de bitum şi deşeuri de cauciuc. Datorită calităţilor sale, fabricaţia industrială a isolului a început într-o instalaţie cu o capacitate iniţială corespunzătoare acoperirii a două milioane m^2/an.

***

Ştiri din R. P. R. Chineză

In regiunea Huang-Tung, în China de est, s-a descoperit recent un mare zăcămînt de wolfram; după calculele preliminare făcute, zăcămîntul descoperit este considerat a fi cel mai mare din lume.

*

Industria chineză pentru prelucrarea cauciucului se află în plin progres atît din punctul de vedere cantitativ, cît şi prin sporirea continuă a numărului de sortimente. Astfel, de la cele 307 articole fabricate în anul 1956, în anul acesta numărul articolelor de cauciuc fabricate depăşeşte 500. În China există acum şapte fabrici pentru prelucrarea cauciucului, a căror capacitate de producţie este într-o continuă creştere şi care asigură producţia de anvelope auto, de articole tehnice, de articole sanitare precum şi de încălţăminte.

***

Ştiri din R. P. Bulgaria

La sfîrşitul primului semestru al anului trecut la combinatul chimic I. V. Stalin din Dimitrovgrad a intrat în producţie o nouă instalaţie de acid sulfuric, care are o capacitate de producţie de 1.5 ori mai mare decît capacitatea de producţie a tuturor instalaţiilor de acid sulfuric existente. Prin punerea în funcţiune a acestei uzine se va mări corespunzător şi producţia de îngrăşăminte fosfatice, mare consumatoare de acid sulfuric.

***

Creşterea producţiei în industria azotului

In anul 1956-1957, producţia mondială de compuşi ai azotului exprimată în N_2 a atins 8 720 000 t din care numai un procent de 14,5% (1 285 000 t N_2) a reprezentat producţia de compuşi ai azotului destinaţi industriei, restul de 85,5% adică 7 435 000 t N_2 fiind destinaţi agriculturii. Pe baza investiţiilor acordate în ultimii doi ani în industria azotului, se apreciază că producţia mondială de azot va atinge în anul 1957-1958 9 440 000 t N_2, din care 8 085 000 t N_2 vor fi destinate agriculturii, iar 1 355 000 t N_2, sub formă de produse destinate industriei, iar la sfîrşitul anului 1958 se poate afirma fără să se exagereze că omenirea va dispune de o capacitate de producţie anuală de zeci milioane tone N_2. Cele mai multe instalaţii noi de azot se construiesc în această perioadă în ţările lagărului socialist, în timp ce în S. U. A., capacitatea de producţie a instalaţiilor existente nu este folosită în întregime.

***

Ştiri din Italia

La Campo franco a început la mijlocul anului trecut construcţia unei uzini pentru fabricarea îngrăşămintelor potasice, cu o capacitate iniţială de 50 000 t/an K_2O. Ca materie primă, această instalaţie va folosi cainitul care se exploatează la o distanţă de numai 18 km de amplasamentul noii uzini.

*

La Ravenna se construieşte o instalaţie pentru fabricarea stirenului, cu o capacitate de producţie de 19 000 t/an. Producţia acestei uzini va fi în mare parte absorbită pe locul de fabricaţie de viitoarea fabrică de cauciuc sintetic, care va avea o capacitate de producţie de 30 000 t/an.

*

Industria chimică italiană a evoluat într-un ritm mai accelerat în ultimii doi ani faţă de anii anteriori, dezvoltîndu-se îndeosebi industria petrochimică şi cea de mase plastice. Pentru principalele produse chimice, producţia italiană este următoarea, exprimată în tone:

Produsul	1955	1056
Ingrăşăminte azotoase (N_2)	315 000	345 000
Ingrăşăminte fosfatice (P_2O_5)	444 000	456 000
Acid sulfuric (100%) . . .	1 954 000	2 054 000
Acid clorhidric (100%) . . .	40 000	
Hidroxid de sodiu	238 000	254 000
Carbonat de sodiu	472 000	477 000
Carbid	278 000	267 000
Coloranţi organici	11 000	11 000
Formaldehidă	15 000	14 000
Alcool metilic	32 000	32 000
Acid tartric . .	7 000	6 000
Sulfat de cupru	100 000	85 000
Uree	59 000	81 000
Cocs	3 948 000	4 350 000
Gudroane de cocserie . .	169 000	175 000
Benzen brut .	35 000	38 000
Mase plastice .	99 000	115 000

***

Evoluţia industriei chimice în R. P. Polonă

Bazată pe importante zăcăminte de cărbuni, sare, gips, calcar, sulf, minereuri de arsen şi alte materii prime necesare industriei chimice, aceasta se dezvoltă într-un ritm accentuat în ultimii ani, iar în perspectivă, industriei chimice poloneze i se întrevede şi o mai mare dezvoltare. Examinată pe produse,

evoluția industriei chimice se prezintă după cum urmează :

Produsul	Unitatea de măsură	Producția 1955	Producția 1955	Producția 1956	Plan 1960
Acid sulfuric (100 %)	t	419 200	450 000	481 000	768 000
Carbid	t	181 400	211 300	213 300	
Carbonat de sodiu	t	191 700	210 800	214 600	660 000
Hidroxid de sodiu	t	87 700	101 600	122 100	
Amoniac de sinteză	t	101 000	166 500		
Clor	t	6 430	8 070		
Ingrășăminte azotoase (N_2) din care :	t	99 600	154 100	175 200	326 000
KAS	t	193 100	409 800		
Sulfat de amoniu	t	81 900	100 400		
Ingrășăminte fosfatice (P_2O_5) din care :	t	120 700	131 900	123 500	264 000
Superfosfat	t	495 500	593 300		
Supertomazină	t	116 300	129 100		
Precipitat	t	15 200	16 000		
Alcool metilic sintetic	t	7 090	8 850		
Acid acetic sintetic	t	980	3 180		
Fenol	t	3 270	3 510		
Coloranți de sinteză	t	6 390	6 620		
Tananți de sinteză și extracție	t	2 100	3 370		
Fibre artificiale și sintetice					
Fibre rayon	t	13 930	15 430	16 290	
Celofibră	t	31 130	35 000	38 990	86 000
Fibre poliamidice	t	360	530	790	
Produse farmaceutice din care :	milioane de zloți	572,0	831,8		
Derivați ai acidului salicilic	t	303	408		
Compuși barbiturici	t	10,5	13,4		
Alcaloizi (opium)	t	2,70	3,20		
Penicilină	miliarde unități	4 679	6 238,8		
Cloromicetină	kg	806	1 191	7 932,6	
Derivați ai pirazolinei	t	36,5	45,1		
Preparate hormonale	mil. zloți	25,9	37,6		
Sulfamide	mil. zloți	78,8	112.2		
Săpun	t	58 300	54 700		71 000
Pulberi de spălare	t	48 800	65 100		

În paralel cu creșterea producției, R.P. Polonă a devenit în ultimii ani o mare exportatoare de produse chimice. Dacă se ia ca bază exportul de produse chimice din anul 1950 = 100, în anul 1951 valoarea exportului a fost de 115 %, în anul 1952 de 120 %, în anul 1953 de 106 %, în anul 1954 de 122 %, în anul 1955 de 177 % iar în anul 1956 de 182 %. Din valoarea totală a exportului, 30 % este dată de subprodusele cocseriilor (benzen, toluen, naftalina, etc.), 11 % de produsele sodice, 11 % de electrozii de grafit, 10 % de coloranții organici de sinteză, 7 % de pigmenții minerali, 5 % de produsele farmaceutice și restul de 26 % de reactivi pentru analiză, de produsele cosmetice și de alte produse chmice.

***

Producția și consumul de mase plastice în Franța

În anul 1956 consumul francez de mase plastice a atins 159 339 t față de 108 575 t în anul 1955, iar producția a crescut de la 96 245 t în 1955 la 128 030 t în 1956. Examinate pe sortimente și exprimate în tone, producția și consumul de mase plastice în Franța, în anul 1956, se prezintă în modul următor :

	Producția	Consum
Rășini celulozice	5 630	6 578
Policlorură de vinil	40 600	38 044
Acetat, alcool polivinilic	8 000	10 590
Fenoplaste	15 700	20 474
Aminoplaste	13 180	21 150
Polistiren	17 120	20 005
Polietilenă	5 600	17 600
Rășini acrilice	1 250	2 346
Poliamidice	1 550	1 515
Lacuri	16 100	17 700
Poliesteri	2 420	2 500
Siliconi	380	250
Rășini pe bază de caseină	500	
Rășini epoxidice	—	534
Teflon	—	25

***

Producția de mase plastice în Japonia

În anul 1956 producția de mase plastice în Japonia a depășit 150 000 t ; pe sortimente, exprimată în tone, această producție a evoluat în raport cu anul 1955 după cum urmează :

Produsul	1955	1956
Celuloid	8 258	7 820
Rășini fenolice	10 010	16 525
Rășini de uree	39 932	55 634
Rășini melaminice	2 389	4 077
Rășini vinilice	32 370	55 896
Rășini metacrilice	1 134	1 189
Rășini alchidice	5 459	7 433
Poliesteri	265	1 157
Siliconi	160	302
Rășini pe bază de caseină	500	550

***

Necesarul de energie electrică pentru diferite produse

În completarea indicilor de consum de energie electrică enumerați în nr. 8/1957 se indică mai jos următoarele consumuri medii de energie electrică pe tona de produs :

Produsul	kWh/t
Acid ascorbic	9 215
Benzen din cărbune	200
Acetat de vinil	921
Nylon	8 454
Fibre rayon	5 780
Cauciuc sintetic	40 000
Bicarbonat de sodiu	485
Clorat de sodiu	5 780
Alcool polivinilic	2 136
Ferocrom (70 %)	7 715
Feromangan (75 %)	5 180
Ferotungsten (70 %)	8 270
Mangan electrolitic	11 240
Magneziu electrolitic	17 640
Nichel	2 645
Siliciu (45 %)	19 290
Titan	44 090
Zinc cuptor electric	4 246
Zinc electrolitic	3 750

*

Dintr-o statistică efectuată recent și având ca obiectiv ponderea pe care o ocupă costul energiei electrice în costul total de fabricație al produselor industriale, s-a constatat că valoarea procentuală cu care intră energia electrică în prețul de cost al produselor depinde în primul rînd de prețul acesteia în țara respectivă și apoi de gradul de mecanizare și de automatizare al industriei. Pentru țări puternic industrializate și care dispun de energie electrică ieftină, în prețul de cost al produselor industriale energia electrică intră în următorul procentaj :

pentru toată industria	0,78—1,02 %
pentru industria chimică	1,17—2,15 %
pentru industria petroliferă și cocsochimică	0,35—0.59 %
pentru industria metalelor neferoase	2,00—2,7 %

***

Evoluția industriei chimice în R. Cehoslovacă

Pentru perioada 1953 — 1956, producția industriei chimice cehoslovace a evoluat pentru principalele produse, după cum urmează :

Produsul	Unitatea de măsură	1952	1954	1955	1956
Acid sulfuric	t	311 000	341 000	383 000	422 000
Carbid	t	57 000	60 200	80 000	
Carbonat de sodiu	t	82 700	84 800	93 600	
Hidroxid de sodiu	t	61 200	69 800	82 100	
din care :					
Prin electroliză	t	46 600	55 500	62 700	
Clor	t	41 000	49 000	55 000	
Îngrășăminte azotoase (N_2)	t	35 400	38 700	60 500	64 000
Îngrășăminte fosfatice (P_2O_5)	t	66 700	80 800	98 400	107 000
Benzen	t	9 180	10 231	14 199	
Xilen	t	2 130	1 490	2 375	
Fenol	t	5 531	5 945	6 714	
Naftalină	t	13 891	15 661	17 625	
Coloranți organici	t	3 020	3 313	3 923	
Fibre celulozice	t	35 700	36 600	47 900	
Fibre sintetice	t	790	880	910	

Evoluția industriei chimice în S. U. A.

În perioada 1954 — 1956, evoluția producției pentru principalele produse chimice exprimată în tone, este următoarea:

Produsul	1954	1955	1956
Amoniac	2 460 000	2 863 000	3 036 857
Azotat de amoniu	1 680 000	1 860 000	2 080 000
din care : pentru îngrășăminte	1 470 000	1 560 000	1 670 000
Sulfat de amoniu	1 680 000	1 900 000	1 790 000
din care : obținut din cocserii	746 000	880 000	806 000
obținut prin sinteză	934 000	1 020 000	984 000
Clor	2 620 000	3 100 000	3 430 000
Hidroxid de sodiu (100 %)			
sub formă de soluție	2 650 000	3 120 000	3 430 000
sub formă solidă	160 000		
Hidroxid de potasiu (88—92 %)			
sub formă de soluție	68 000	81 700	83 500
sub formă solidă	15 300	18 400	18 000
Carbonat de sodiu exprimat			
în bicarbonat brut	4 260 000	4 450 000	4 525 000
Carbonat de sodiu natural	463 000	625 000	730 000
Acid sulfuric (100 %) inclusiv cel			
recuperat	12 630 000	14 250 000	14 300 000
din care : de contact	9 750 000	11 470 000	11 760 000
de cameră	2 360 000	2 100 000	2 000 000
Acid azotic	1 810 000	2 120 000	2 170 000
Acid clorhidric (100 %)	675 000	762 000	830 000
din care : din sare și acid sulfuric	131 300	140 000	130 000
prin sinteză	143 000	140 000	164 000
ca deșeu din industria organică	400 700	482 000	536 000
Acid fosforic (50 %)	2 670 000	3 110 000	3 230 000
din care : din fosfor elementar	1 260 000	1 340 000	1 425 000
din fosfați	1 410 000	1 770 000	1 805 000
Acid fluorhidric (100 %)	47 000	57 800	68 400
Anhidridă cromică (100 %)	11 900	14 000	15 300
Mase plastice celulozice		65 719	64 353
Fenoplaste		243 107	232 539
Rășini de uree și melaminice		149 085	144 111
Polistiren		281 117	286 044
Rășini vinilice		319 280	339 359
Rășini pe bază de cumarin—inden		132 828	111 495
Poliesteri		27 941	33 149
Polietilenă		182 635	253 502
Alte tipuri		74 155	78 577

Din examinarea acestei tabele se remarcă următoarele aspecte :

— în cazul acidului sulfuric, deși producția totală este într-o oarecare creștere, producția de acid de cameră este în continuă scădere deoarece aceste instalații pe măsură ce devin neeconomice sau prezintă un grad de uzură mai avansat sînt scoase din uz și înlocuite cu instalații de contact :

— în cazul acidului clorhidric, creșterea de producție nu este un rezultat al măririi capacității de producție a unor instalații afectate pentru obținerea lui, ci un efect secundar al intensificării proceselor de clorurare substitutivă în industria de sinteză organică ;

— în cazul maselor plastice, cele celulozice, fenolice și aminoplastele sînt într-o ușoară scădere sau își menținu nivelul de producție atins în anul 1955, în timp ce o creștere importantă de producție se manifestă la polietilenă, poliesteri, rășini vinilice și la produsele din mase plastice armate cu țesături din sticlă.

Valoarea vînzărilor produselor chimice a marcat în anul 1956 un indice de creștere mai mare decît cel corespunzător al producției datorită atît urcării prețurilor unora dintre produse, cît și datorită scumpirii ambalajelor și a transportului. Față de indicele general de scumpire a vieții în S.U.A. în perioada 1947—1957, prețurile produselor chimice au evoluat pe categorii de produse, după cum urmează, luîndu-se ca bază prețurile din 1947 = 100.

	Ianuarie 1956	Ianuarie 1957
Produse chimice anorganice	131,5	137,5
Produse chimice organice	112,8	116,3
Îngrășăminte	113,1	105,9
Explozivi	129.5	133,8
Mase plastice	108,7	107.9
Cauciuc sintetic	125,1	124,6
Medicamente	51,5	49,7

Scăderea prețurilor în industria de medicamente se datorește unor îmbunătățiri fundamentale în tehnologia de fabricație a antibioticelor, la unele din aceste produse prețul scăzînd pînă la de 20 de ori față de cel inițial, care datorită greutăților de fabricație era pentru început de-a dreptul prohibitiv.

Produsele de bază ale industriei chimice cum ar fi de pildă acidul sulfuric care s-a scumpit de la 17 dolari/t în 1948 la 28,35 dolari/t în 1957, sau alcoolul etilic de sinteză care s-a scumpit de la 0,28 dolari/gal, la 0,47 dolari/gal reflectă indicele general de scumpire a prețurilor în S.U.A.

Investițiile efectuate în industria chimică din S.U.A. în anul 1956, repartizate pe grupe de produse și exprimate în miloane dolari sînt următoarele :

— industria îngrășămintelor și a altor produse chimice pentru agricultură 407
— industria maselor plastice . . . 395
— industria fibrelor sintetice . . . 279
— industria cauciucului sintetic . . 210
— industria prelucrării petrolului și a gazelor 96
— diverse alte industrii chimice . 36
— investiții pentru cercetări (amenajări de laboratoare, piloți, construcții noi etc.). 95

FABRICAREA SOLVENȚILOR ȘI A PLASTIFIANȚILOR ÎN R.P.R.

Din inițiativa Regionalei A.S.I.T. Timișoara, Secția de Chimie, în colaborare cu Secția de Chimie de pe lîngă Consiliul Central A.S.I.T. (Comisia petrochimie) s-a organizat la Timișoara, în zilele de 22—24 noiembrie a.c., o consfătuire în care s-a dezbătut situația producției de plastifianți și de solvenți în R.P.R.

Au participat delegați ai Consiliului Central A.S.I.T., Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei, Secția de Chimie A.S.I.T. Timișoara, Regionala P.M.R. Timișoara, Academia R.P.R., institutele de cercetări departamentale, cum și inginerii și tehnicienii întreprinderilor consumatoare și producătoare de solvenți și de plastifianți.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de tov. dr. E. Kimmel, președintele Secției de Chimie a Filialei A.S.I.T. Timișoara, care a arătat importanța acestei consfătuiri. Tov. dr. E. Kimmel propune și membrii prezidiului ce vor conduce dezbaterile acestei consfătuiri. Urmează la cuvînt tov. ing. I. Savini din partea Regionalei P.M.R. Timișoara, care în numele Comitetului Regional P.M.R. urează succes în desfășurarea acestei consfătuiri.

Tov. dr. M. Klang ia cuvîntul pentru a aduce salutul Secției de Chimie de pe lîngă Consiliul Central A.S.I.T. și deschide dezbaterea acestei consfătuiri dînd cuvîntul tov. ing. Reusz și A. Cana pentru a susține referatul tratînd despre *„Situația actuală în industria producătoare de solvenți și plastifianți"*.

În acest referat se face, în primul rînd, o prezentare și o clasificare a solvenților și a plastifianților după structura lor chimică (pentru solvenți clasificarea se face și în funcție de puterea de evaporare). Trecînd la capacitățile de producție pentru unii solvenți și plastifianți (acetonă, acetat de butil, butanol, metanol, dibutilftalat) și luînd ca bază anul 1953, se observă în anul 1957 o creștere a producției care variază între 200 — 1 500%. Se arată apoi în tabele repartizarea necesarului de solvenți și plastifianți după ramurile consumatoare. Referatul se încheie cu considerații de ordin economic.

Urmează referatul tov. dr. A. Frölich, cu subiectul : *„Situația actuală în industria de solvenți și plastifianți pentru peliculogene"*. După ce se face un scurt istoric al solvenților folosiți în industria peliculogenelor, se arată că actualul buchet trebuie îmbogățit cu : acetat de butil 98—100%, diaceton-alcool, eterul etilic al etilenglicolului etc. În ceea ce privește plastifianții, se cere pe lîngă ameliorarea calității dibutilftalatului, și fabricarea de noi sortimente de plastifianți, ca : Palatinol BB (-benzil,-butil,-ftalat), tricrezilfosfat și clofen A 60 (difenil clorurat).

În referatul *„Situația actuală a plastifianților în industria prelucrătoare de mase plastice"* a tov. ing. Pop și Mayer, se arată greutățile prin care trece industria prelucrătoare de mase plastice, din cauza lipsei de plastifianți corespunzători atît din punct de vedere calitativ, cît și cantitativ. Autorii propun definitivarea procesului tehnologic pentru dibutilftalat fabricat în țara noastră, cum și pentru ceilalți plastifianți secundari, produși încă în forma experimentală.

Se propune de asemenea a se fabrica în țară : dioctilsebacat, tricrezilfosfat, dioctil-adipat etc.

Urmează susținerea referatului *„Rezultatele obținute în prelucrarea rășinilor vinilice cu actualii plastifianți"* al tov. ing. A. Rădulescu și E. Bank, în care se trece în revistă sortimentul de produse de policlorură de vinil fabricate pînă în prezent și perspectivele dezvoltării acestei industrii în țara noastră. Se arată rezultatele obținute cu diverși plastifianți folosiți, cum și cantitățile și sortimentul necesar în viitor. Se propune ca, afară de plastifianții clasici, industria să fie preocupată și de producerea plastifianților model, ca cei polieterici, epoxilici, mesamol etc.

Tov. ing. C. Strugaru prezintă referatul : *„Solvenți și plastifianți pentru industria cauciucului"*. Se arată condițiile ce trebuie îndeplinite de către solvenții și plastifianții folosiți în industria cauciucului. Se mai arată între altele criteriile care stau la baza folosirii acestor ingrediente și distincția ce trebuie făcută din acest punct de vedere, între cauciucul natural și cel sintetic.

Tov. dr. N. Debie și dr. G. Rădulescu au prezentat referatul *„Solvenți și plastifianți în industria de prelucrare a țițeiului"*, împărțindu-i din punct de vedere structural și consideră că industria indigenă va acoperi necesarul. Autorul consideră că furfurolul constituie o problemă acută, care trebuie rezolvată urgent. Rămîne deschisă, de asemenea, problema calității acestui produs.

După ce tovarășii ing. Reuzs, ing. A. Rădulescu, dr. A. Frölich, ing. C. Strugaru dau răspunsurile la întrebările puse, se continuă susținerea referatelor.

Tov. ing. N. Hodoș și ing. V. Mitrofanovici prezintă referatul *„Petrochimia, baza de materii prime pentru solvenți și plastifianți"*. Chimizarea produselor petrolifere și a gazului metan oferă o bază sigură dezvoltării industriei pentru solvenți și plastifianți. Se expun căile de obținere pe cale petrochimică a materiilor prime și finite. Se face apoi o descriere a perspectivei producției de solvenți și de plastifianți în R.P.R. Se arată necesarul de materii prime pentru acoperirea producției preconizate. Obținerea solvenților și a plastifianților pe cale petrochimică trebuie să aibă drept efect : eliberarea pentru consum a unor produse agricole, creșterea producției și a sortimentului de solvenți și de plastifianți, cum și reducerea prețului de cost. In acest scop, trebuie definitivate unele procese tehnologice, ca de exemplu, separarea aromatelor, fabricarea anhidridei ftalice din xilen, acid adipic din ciclohexanonă etc.

Urmează referatul tov. dr. I. Gavăt și ing. E. Paltin *„Plastifianții și materiile prime pentru fabricarea lor"*. În referat se indică plastifianții monomeri pe bază de esteri ai acizilor mono și bibazici. Se arată pe scurt procedeele de obținere a acizilor bibazici (sebacic, adipic, cetopimelic, ftalic etc.) cum și a celor mai importanți alcooli (butilic, octilic, 2-etilhexilic). Se mai arată necesitatea fabricării unor plastifianți polimeri pentru scopuri speciale.

Tov. dr. M. Curcăneanu prezintă referatul *„Solvenți petrochimici"*. După ce face un scurt istoric al fabricării și al folosirii solvenților petrochimici, autorul descrie posibilitățile de dezvoltare a acestei industrii în țara noastră, cum și metodele tehnologice de fabricare a lor.

Tov. dr. M. Klang prezintă referatul *„Alcooli amilici sintetici și nitroparafine"*, în care se arată că în materiile prime de care dispunem, calitatea solvenților și faza avansată a cercetărilor au creat premizele fabricării acestor două categorii de solvenți în țara noastră.

Tov. dr. E. Kimmel, în referatul *„Noi materii prime indigene pentru industria solvenților pe cale fermentativă"*, după ce face o înșiruire a materiilor prime amidonoase, zaharoase și celulozice, ajunge la concluzia că melasa și stufful constituie materiile prime ce trebuie luate imediat în considerare.

Tov. prof. I. V. Nicolescu, expune referatul *„Elemente de tehnică nouă în fabricarea solvenților și plastifianților"*. După cîteva considerații asupra bazei teoretice a procesului de esterificare, referatul descrie metodele de esterificare continue folosind drept catalizator acid sulfuric și schimbători de ioni (Amberlit I.R. 120, sulfocarbon etc.). În dezvoltarea industriei de solvenți și plastifianți, cataliza eterogenă, după părerea autorului, va avea un rol important.

Tov. ing. Fr. Gothard prezintă referatul despre *„Tehnica producerii plastifianților la fabrica „Solventul"*. După un scurt istoric al începerii producției de plastifianți, autorul arată măsurile tehnologice aplicate la fabrica „Solventul" pentru producția industrială a plastifianților și, în special, a di-*n*-butilftalatului. Aceste măsuri se rezumă la : separarea fazelor procesului tehnologic și executarea operațiilor în aparatură adecvată, distilarea plastifianților, automatizarea și mecanizarea proceselor tehnologice.

Tov. ing. Gh. Atanasiu prezintă referatul *„Recuperarea și valorificarea deșeurilor în industria de solvenți organici"*, în care se arată posibilitățile de recuperare a solvenților din

distilări le de lemn (ulei de metil, furfurol, ulei de acetonă, alcool alilic etc.), cum şi din industria fermentativă.

Tov. dr. M. F. Rădulescu, în referatul *„Recuperarea solvenţilor cu cărbune activ şi silicagel"* arată bazele teoretice ale acestui procedeu şi recomandă întreprinderilor să treacă de îndată la încercări cu cărbune activ standardizat.

Tov. ing. C. Robu expune referatul tratînd despre *„Perspectivele dezvoltării industriei de solvenţi şi plastifianţi"*. În linii mari, dezvoltarea acestei industrii se va realiza prin: îmbunătăţirea proceselor tehnologice ale producerii pe baza prelucrării lemnului şi a cerealelor, dezvoltarea chimizării gazului metan (obţinerea acetilenei atît prin conversie în arc electric, cît şi prin oxidare parţială acetilena va servi pentru diverse sinteze organice) chimizarea gazelor petrolului şi, în special, a gazelor de cracare, crearea de mari unităţi complexe, dezvoltarea cercetărilor pentru producţia şi utilizarea diferiţilor solvenţi şi plastifianţi.

Tov. prof. I. Reichel, în numele Academiei R.P.R. — Baza de cercetări Timişoara — mulţumeşte organizatorilor acestei consfătuiri şi arată importanţa şi reuşita acesteia.

Dau răspunsuri la întrebări tovarăşii: ing. Hodoş pentru tov. ing. C. Robu, prof. I.V. Nicolescu, ing. Atanasiu, dr. M. Rădulescu.

Se trece apoi la discuţii, la care participă: tov. ing. Cernea, ing. Razidescu, ing. E. Paltin, ing. Bank, ing. Gothard, ing. Temer, prof. Ostrogovici, dr. Gavăt, ing. Costescu, prof. I.V. Nicolescu, dr. M. Klang, dr. Kimmel, ing. Hodoş.

După încheerea discuţiilor se trece la următorul punct al ordinii de zi: citirea de către tov. ing. R. Stoica a proiectului de rezoluţie, care în urma amendamentelor primite devine rezoluţie.

În rezoluţia consfătuirii, după ce se arată realizările şi deficienţele constatate, atît din referate, cît şi din discuţii, în ceea ce priveşte industria de solvenţi şi plastifianţi, se fac următoarele recomandări:

— să se precizeze de către Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei sortimentele şi cantităţile de plastifianţi şi solvenţi necesare industriei de polimeri, lacuri, cauciuc, explozivi pentru perioada 1958 — 1960, cum şi pentru perioada 1960—1965;

— se recomandă de asemenea Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei producerea în ţară a unei game restrînse de plastifianţi care au baza de materie primă asigurată, în felul acesta putîndu-se crea instalaţii mari, rentabile. Astfel, se vor obţine disponibilităţi pentru export, rămînînd ca plastifianţii care nu se pot produce în mod rentabil să fie importaţi;

— să se urgenteze punerea în funcţiune a instalaţiilor de metil-etil-cetonă, acetonă, alcool izopropilic, sec-butilic, acid acetic, cum şi a instalaţiilor pentru di-butilftalat, ricinoleat şi gliceride;

— se recomandă Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei să facă intervenţiile necesare pe lîngă Ministerul Industriei Grele, pentru a grăbi punerea în funcţiune a instalaţiilor de prelucrare a benzenului brut cu obţinerea benzenului, toluelui, xilenilor, cum şi pentru prelucrarea gudroanelor cu obţinerea naftalinei;

— să se mărească capacitatea de producţie a anhidridei ftalice, completată cu instalaţia de purificare;

—să se creeze capacităţi de producţie pentru substanţele intermediare deficitare, necesare fabricării plastifianţilor ca: acid sebacic, acid adipic, alcooli octilici, alcooli amilici şi alcooli superiori;

— să se creeze capacităţi de producţie pentru fabricarea industrială a clorparafinelor cu conţinut de clor de 40 — 42% şi 50%;

— să se creeze capacităţi de producţie pentru solvenţi, în special pentru glicoli, celosolvi, cum şi pentru produse intermediare pe bază de oxid de etilenă, ca etanol amine;

— să se îmbunătăţească calitatea plastifianţilor fabricaţi în prezent, mai ales în ceea ce priveşte conţinutul în volatile şi aciditatea, pînă la nivelul produselor din import;

— să se elaboreze standarde sau norme interne de calitate pentru noile sortimente de plastifianţi;

— să se îmbunătăţească calitatea anhidridei ftalice pentru a ajunge la o puritate de minimum 99%;

— în ceea ce priveşte calitatea solvenţilor necesari industriilor de antibiotice, farmaceutică, lacuri, ca: acetat de butil, acetat de etil, să se mărească concentraţia în ester şi să se reducă limitele de distilare la butanol;

— să se creeze condiţiile necesare valorificării deşeurilor recuperabile de la distileriile de lemn şi industria fermentativă, ca: bioxid de carbon, gudroane de lemn, uleiuri, prin procurarea de documentaţie şi prin studierea de către institutele de cercetări a acestor posibilităţi de recuperare;

— în vederea valorificării gudroanelor de lemn, să se amenajeze şi să se perfecţioneze actuala instalaţie de redistilare a cărbunelui activ;

— să se elaboreze un standard pentru gudronul de fag;

—să se creeze legături cu unităţile „Fruct export" în vederea valorificării cojilor de nucă;

— se recomandă Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei ca, în colaborare cu Ministerul Ind. Bunurilor de Consum, să asigure necesarul de plastifianţi pentru prelucrarea şi regenerarea cauciucului; de asemenea să se asigure necesarul de peptizanţi pentru plastificarea cauciucului;

— se recomandă Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei să intervină la Ministerul Industriei Bunurilor de Consum pentru urgentarea fabricării furfurolului;

— se recomandă institutelor de cercetări să acorde o atenţie deosebită cercetărilor legate de baza de materie primă existentă şi să adapteze procesele tehnologice la condiţiile noastre. Va trebui ca noile procese să se bazeze pe tehnologia nouă ca, de exemplu, pe esterificarea continuă, pe esterificarea sub presiune, pe folosirea catalizatorilor noi;

— se recomandă institutelor de cercetări ca, în colaborare cu întreprinderile, să elaboreze reţete pentru prelucrarea tuturor produselor tehnice şi de larg consum pe bază de mase plastice şi de cauciuc.

Consfătuirea trasează ca sarcină Secţiei de Chimie, Filialei Timişoara, cercurilor A.S.I.T. ale fabricilor producătoare şi consumatoare de solvenţi şi plastifianţi, să urmărească aplicarea acestor recomandări şi, totodată, să dea tot sprijinul necesar inginerilor şi tehnicienilor pentru realizarea lor.

Participanţii la consfătuire îşi exprimă convingerea că aplicarea în practică a acestor recomandări va contribui la dezvoltarea industriei de solvenţi şi de plastifianţi.

RECENZII

C. D. NENIŢESCU **„Tratat elementar de chimie organică"** vol. I Ed. IV, 755 pagini, Editura Tehnică 1956.

Tratatul elementar de Chimie organică a apărut pentru prima oară în anul 1928 şi a fost reeditat în anii 1941 şi 1946. Această ultimă ediţie, apărută în anul 1956, cuprinde, faţă de ediţia din 1946, un material mult mai bogat, în special în ceea ce priveşte aspectul teoretic, ţinîndu-se seama de progresele uriaşe realizate de chimia organică în ultimii zece ani.

Ca şi ediţiile precedente, lucrarea de faţă a fost concepută ca o lucrare cu scop didactic pentru studenţii facultăţilor de Chimie şi Chimie industrială, dar ea cuprinde un material mult mai amplu decît ar putea cuprinde un curs universitar, chiar avansat. În consecinţă, ea poate fi folosită şi de chimişti, de inginerii chimişti din institutele de cercetări şi de învăţămînt sau din întreprinderi, de fizico-chimişti şi de toţi acei care se interesează de problemele de chimie organică atît sub aspect teoretic, cît şi sub aspect experimental.

Materialul cuprins în volumul I este împărţit în patru părţi, şi anume:

Partea introductivă care tratează structura şi reacţiile compuşilor organici; în circa 200 de pagini se prezintă aici bazele teoriei structurii, ale stereochimiei, ale teoriei reacţiilor chimice şi ale relaţiilor dintre proprietăţi şi structură.

Partea I tratînd despre hidrocarburi, cuprinde pe lîngă descrierea tuturor claselor de hidrocarburi, radicalii liberi a hidrocarburilor, descompunerea termică a hidrocarburilor şi hidrocarburile substituite cu izotopi.

Partea a II-a se ocupă de combinaţiile organice cu funcţiuni monovalente (derivaţi halogenaţi, derivaţi hidroxilici, combinaţii organice ale sulfului, azotului, fosforului, ale arseniului, ale siliciului, cum şi combinaţii organo-metalice).

Partea a III-a tratează combinaţiile organice cu grupe funcţionale bi-, tri- şi tetra-valente (combinaţii carbonilice, aldehide şi cetone, combinaţii carboxilice — acizi — şi derivaţii funcţionali ai acizilor).

Partea a IV-a cuprinde derivaţii acidului carbonic.

Ca şi în ediţiile precedente, a fost păstrată clasificarea materialului pe funcţiuni şi nu pe criteriul alifatic-aromatic, ca în majoritatea tratatelor clasice de chimie organică. O îndelungată experienţă didactică confirmă pe deplin succesul unei asemenea clasificări. De altfel, şi alţi autori au încercat să adopte o clasificare analogă, dar nici unul nu a reuşit să realizeze acest lucru în mod atît de consecvent.

Acest mod de prezentare a materialului a permis o expunere gradată de la simplu la complicat, evitînd repetiţiile inerente celuilalt sistem de clasificare şi, prin logica şi unitatea lui, uşurează mult memorizarea.

De altfel, acest sistem de clasificare este justificat şi de dezvoltarea modernă a chimiei organice. Între chimia alifatică şi cea aromatică nu există o deosebire fundamentală. Deosebirea constă în aceea că, în sistemele aromatice, intervine fenomenul de conjugare. Sistemul de clasificare adoptat permite să se urmărească mai uşor influenţa conjugării asupra proprietăţilor compuşilor organici şi să se releve importanţa fundamentală a acestui fenomen.

Fiind vorba de o lucrare didactică al cărei scop principal este cel de informare generală şi unitară în domeniul chimiei organice, ea nu conţine trimiteri la literatura originală. In locul acestora, au fost introduse, în număr mărit faţă de ediţiile precedente, nume de autori însoţite de ani, care indică începutul unei perioade de publicaţii în problema respectivă. Cu ajutorul lor, cititorul va putea găsi mai uşor lucrările originale în revistele de referate.

O caracteristică a lucrării constă în aceea că concepţiile teoretice ale chimiei organice sînt expuse împreună cu faptele pe care ele se bazează sau pe care sînt chemate să le explice, formînd un tot unitar. Totodată, cum cele mai multe din teoriile chimiei organice sînt bazate pe rezultatele fizicii teoretice şi experimentale şi ale chimiei fizice, cu cele două ramuri mari ale ei — termodinamica şi cinetica — pe toată întinderea lucrării se păstrează legătura între chimia organică şi aceste discipline.

Pe de altă parte, în lucrare se menţine şi o strînsă legătură cu practica, prin descrierea amănunţită a celor mai importante procese industriale : cracarea, aromatizarea, chimia acetilenei, a metanului etc. De asemenea, exemplificarea se face în legătură cu dezvoltările industriale recente. Sînt alese exemple de coloranţi, de medicamente, de mase plastice, care efectiv au importanţă practică în momentul de faţă.

Concepţia care a stat la baza acestei lucrări a permis ca, într-un număr relativ redus de pagini, să se cuprindă un material extrem de bogat şi perfect sistematizat, păstrîndu-se mereu echilibrul între datele experimentale şi interpretarea teoretică. Un exemplu grăitor în această privinţă îl constituie capitolul „Derivaţii organo-metalici", unde, în numai 16 pagini, sînt sistematizate toate datele referitoare la această clasă vastă de compuşi, într-un mod care deschide perspective de cercetări viitoare.

În ceea ce priveşte modul de interpretare a mecanismelor de reacţie, au fost expuse numai teoriile bine fundate din punct de vedere experimental. Multe dintre aceste interpretări constituie contribuţii originale ale autorului.

Prin aceste calităţi, lucrarea se situează printre cele mai bune tratate de acest gen din literatura universală. Este regretabil că, pînă în momentul de faţă, această lucrare nu a fost tradusă în limbi de mare circulaţie. Ar fi de dorit să se ia iniţiativa de a scoate o ediţie într-una sau mai multe limbi străine, pentru a face cunoscută şi peste hotare unul dintre cele mai bune tratate de chimie apărute.

EC. CIORĂNESCU : **„Medicamente de sinteză"** Editura Tehnică, 1957, 694 pagini.

Lucrarea se adresează chimiştilor, inginerilor chimişti din întreprinderi, din institute de cercetări şi de învăţămînt şi — în oarecare măsură — farmaciştilor, biologilor, medicilor şi studenţilor. Ea se ocupă, în special, de medicamentele de sinteză, iar dintre produşii naturali au fost descrişi numai aceia a căror omisiune ar fi dăunat prezentării unei anumite clase de medicamente, pentru care au servit de multe ori ca model de cercetare.

Materialul grupat în 25 de capitole cuprinde aproape toate clasele de medicamente organice cunoscute prin acţiunea lor fiziologică : anestezice, hipnotice, sedative, analgezice, antitermice, excitanţi ai sistemului nervos central, simpaticomimetice, medicamente cu acţiune simpaticolitică, adrenalitică şi parasimpaticomimetică, spasmolitice, agenţi de blocare neuromusculari şi ganglionari, antihistaminice, diuretice, cardiovasculare, anticanceroase, vitamine, hormone, antimalarice, sulfamide, dezinfectante, antiseptice, vermifuge, substanţe de contrast şi înlocuitori de plasmă.

Tratarea unui material atît de vast în cadrul aceleeaşi lucrări, la nivelul specialiştilor în acest domeniu, implică, pe lîngă limitarea precisă a scopului lucrării şi o severă selecţie a materialului documentar. Aceste dificultăţi au fost rezolvate de autor cu foarte mult succes.

In lucrare, s-a adoptat o clasificare a medicamentelor după acţiunea lor farmacologică şi nu după structura chimică. Acest mod de clasificare permite să se scoată mai bine în evidenţă relaţia între structura chimică a medicamentelor şi activitatea lor farmacologică, ceea ce constituie scopul final către care tind cercetările în acest domeniu. Un mare merit al lucrării constă în sistematizarea datelor cunoscute din acest punct de vedere, pentru a deschide perspective de cercetare după criterii mai puţin empirice.

Fiecare clasă de medicamente este tratată după un plan bine definit : plecînd de la constatările făcute asupra structurii chimice a produşilor naturali cu o anumită acţiune farmacodinamică, se indică ideile directoare care au stat la baza căutării unor substanţe de sinteză mai simple şi, eventual, mai eficace şi mai puţin toxice decît produşii naturali. În foarte multe cazuri, se arată calea sistematică urmată de cercetarea de laborator pentru sinteza de noi medicamente şi se insistă asupra modului în care au fost rezolvate dificultăţile experimentale care au intervenit în diversele faze ale sintezei. De multe ori, se menţionează, pe lîngă metodele de sinteză găsite în literatură, şi metode originale care au fost încercate şi introduse în practica noastră.

Pentru înţelegerea modului de acţiune al medicamentelor în organism, la fiecare capitol s-a făcut o introducere de fiziologie, fizico-patologie şi farmacologie. Noţiunile sumare date în aceste introduceri sînt suficiente pentru înţelegerea problemelor în linii mari.

La sfîrşitul fiecărui capitol se dă o foarte bogată bibliografie, pusă la punct pînă la zi.

Aceste calităţi ale lucrării susmenţionate o fac să se situeze printre cele mai bune lucrări publicate în literatura de specialitate. Pentru noi, apariţia ei este cu atît mai bine-venită, cu cît ea este unică în felul ei în literatura noastră de specialitate, motiv pentru care va constitui în viitor un preţios îndrumător pentru cercetătorii din acest domeniu.

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică pentru principalele produse chimice consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute,

Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

32. ALDEHIDA CROTONICĂ

$CH_3.CH = CH.CHO$

— Prin condensarea acetaldehidei la aldol şi deshidratarea acestuia cu ajutorul unui acid mineral diluat. *Randament* faţă de acetaldehidă 75—80 %; *consumuri specifice* pentru o tonă de aldehidă crotonică :

aldehidă acetică . . . . . 1 470 kg.

Aldehida crotonică este folosită la fabricarea butanolului, a anhidridei maleice, a acidului crotonic şi în industria maselor plastice. Cea mai mare instalaţie de fabricaţie cunoscută are o capacitate de producţie de 24 000 t/an.

33. ALDEHIDA FORMICĂ CH_2O

a) prin oxidarea alcoolului metilic cu aer în prezenţă de catalizatori; *randament* 85—90 %; *consumuri specifice* pentru o tonă de formaldehidă de 37 %:

alcool metilic	422 kg
aer	710 (N) m³

b) din gaze naturale, prin oxidare în prezenţă de catalizatori (fosfaţi de aluminiu şi oxizi metalici în amestec), la temperaturi variind între 430 şi 480°C şi presiuni variind între 7 şi 20 at. Produsele obţinute prin reacţie sînt condensate, iar lichidul obţinut are următoarea compoziţie :

alcool metilic	34—36 %
aldehidă formică	20—23 %
acetaldehidă	5— 6 %

precum şi alcooli, aldehide şi cetone superioare.

Utilizări : aproximativ 60 % din producţia de aldehidă formică este utilizată în industria răşinilor sintetice, 4 % la fabricarea hexametilentetraminei, 12 % la fabricarea pentaeritritei, 4 % la fabricarea etilenglicolului şi restul de 20 % pentru alte diferite sinteze industriale.

O comparaţie din punct de vedere economic între cele două procedee descrise nu poate fi făcută decît analizînd pentru primul din ele şi costul investiţiilor necesare obţinerii alcolului metilic, deoarece instalaţiile necesare oxidării acestuia sînt foarte ieftine în raport cu procedeul al doilea, care însă porneşte de la o materie primă foarte ieftină (CH_4) cu toate că necesită investiţii mult mai costisitoare. Astfel, în timp ce costul unei instalaţii de fabricare a aldehidei formice prin oxidarea alcoolului metilic, cu capacitate de producţie de 6 800 t/an (100 %) costă circa 36 000 dolari pe mia de tone/an, o instalaţie pentru fabricarea formaldehidei prin oxidarea gazului metan costă între 285 000 şi 400 000 dolari pe mia de tone/an.

34. AMONIACUL NH_3

— Prin sinteză din elemente; *randament* 85 %; *consumurile specifice* pentru o tonă de amoniac sînt următoarele :

a) *dacă se pleacă de la gaz metan* :

Gaz metan	738 m³
Catalizator pentru conversie . .	0,136 kg
Catalizator pentru sinteză . . .	0,228 kg
Hidroxid de sodiu	3,64 kg
Monoetanolamină	0,136 kg
Lubrifianţi	1,9 l
Gaze pentru încălzit	5 500 kcal
Energie electrică	108 kWh
Apă	20,5 m³

b) *dacă se pleacă de la păcură* :

Păcură	630 kg
Catalizator pentru conversie . .	0,159 kg
Catalizator pentru sinteză . . .	0,228 kg
Hidroxid de sodiu	3,64 kg
Monoetanolamină	0,182 kg
Lubrifianţi	1,9 l
Gaze pentru încălzit	3 030 kcal
Păcură pentru încălzire	375 kg
Energie electrică	120 kWh
Apă	24 m³

c) *dacă se pleacă de la cărbuni* :

Cocs	1 280 kg
Catalizatori pentru conversie . .	0,159 kg
Catalizatori pentru sinteză . . .	0,228 kg
Hidroxid de sodiu	3,64 kg
Monoetanolamină	0,182 kg
Lubrifianţi	1,9 l
Gaze pentru încălzit	2,680 kcal
Cărbuni pentru încălzire	560 kg
Energie electrică	125 kWh
Apă	24,57 m³

d) *dacă se pleacă de la gaze de cocserie* :

Gaze de cocserie	3,600 m³
Catalizator pentru sinteză . . .	0,228 kg
Hidroxid de sodiu	2,73 kg
Lubrifiant	1,27 l
Energie electrică	100 kWh
Apă	16,5 m³

e) *dacă se pleacă de la gaze de cracare* :

Gaze de cracare	2 140 m³
Catalizatori pentru sinteză . . .	0,228 kg
Hidroxid de sodiu	2,5 kg
Lubrifianţi	1.9 kg
Energie electrică	80 kWh
Apă	8,32 m³

Utilizări : aproximativ 50 % din întreaga cantitate de amoniac este folosită la fabricarea îngrăşămintelor azotoase sau direct ca îngrăşămînt în sol, iar restul la fabricarea acidului azotic utilizat în diferite alte scopuri, la fabricarea aminelor, în industria frigului etc.

Capacitatea uzuală de producţie a fabricilor de amoniac variază între 50 000 şi 100 000 t/an, instalaţiile mai mici fiind trecute pe metanol.

Costurile de investiţii şi de fabricaţie pentru o tonă de amoniac, exprimate în dolari, pornind de la cele

cinci materii prime, calculate în preţuri internaţionale, sînt următoarele, în costul investiţiilor ne fiind cuprinse decît instalaţiile propriu-zise ;

	Investiţii pentru o instalaţie de		Preţ de cost $ pe tonă într-o instalaţie de	
	100 t/zi	200 t/zi	100 t/zi	200 t/zi
Gaze naturale	3 950 000	47,82	6 843 000	41,25
Păcură	4 098 000	50,93	7 084 000	44,16
Cărbuni	4 248 000	53,38	7 344 000	46,51
Gaze de cocserie	3 620 000	40,96	6 231 000	35,01
Gaze de cracare	2 980 000	34,34	5 106 000	29.34

Din această tabelă rezultă în mod evident că preţul de cost este determinat atît de capacitatea instalaţiei, cît şi de materiile prime folosite, investiţiile minime şi preţul de revenire minim pentru o tonă de amoniac fiind asigurate la instalaţii cu capacitate de peste 200 t/zi şi care folosesc ca materie primă gaze de cracare şi gaze naturale.

În acest sens, noile instalaţii ce se află acum în curs de construcţie au capacităţi de peste 100 000 t/an (300 t/zi) şi cele mai multe folosesc ca materie primă gaze de cracare sau gaz metan.

35. ANHIDRIDA ACETICĂ $(CH_3CO)_2O$

a) prin oxidarea parţială cu aer a aldehidei acetice în prezenţa unui amestec de acetaţi de cupru şi cobalt drept catalizatori ; *randament* faţă de acetaldehidă 70—75 % ; *consumuri specifice* pentru o tonă de anhidridă acetică :

Aldehidă acetică	1 090 kg
Catalizator	21,6 kg

b) prin condensarea acidului acetic cu acetilenă în prezenţa unui amestec de sulfat şi acetat de mercur, cu formarea de diacetat de etiliden, cu un *randament* de 79 % raportat la acetilenă şi transformarea acestuia în anhidridă acetică şi acetaldehidă prin distilare în prezenţa pirofosfatului de sodiu, cu un randament de 87—95 %. *Consumuri specifice* pentru o tonă de anhidridă acetică :

Acetilenă	335 kg
Acid acetic	1 250 kg
Catalizator (oxid mercuric)	5,8 kg.

c) din acid acetic în prezenţă de acid fosforic, la temperaturi variind între 750 şi 850°C ; la presiuni reduse se formează parţial cetena care se condensează cu acidul acetic nereacţionat formînd anhidridă acetică ; *randament* faţă de acidul acetic 85—89 % ; *consumuri specifice* pentru o tonă de anhidridă acetică :

Acid acetic	1 220 kg.

d) prin clorurarea amestecului de acetat de sodiu şi diclorură de sulf cu formarea anhidridei, a clorurii şi a sulfatului de sodiu ; *consumuri specifice* (teoretice) pentru o tonă de anhidridă acetică :

Acetat de sodiu	1 450 kg
Diclorură de sulf	228 kg
Clor	160 kg.

Utilizări : peste 75 % din producţia de anhidridă acetică este destinată fabricaţiei de mătase acetat, 5 % este folosită la fabricarea aspirinei şi în alte procese în industria cosmetică şi de medicamente, iar restul de 20 % în industria maselor plastice.

Dintre cele patru procedee de obţinere diferite, primele trei sînt în egală măsură de răspîndite, numai ultimul fiind depăşit, necesitînd investiţii mai mari. Majoritatea instalaţiilor de anhidridă acetică au capacităţi de producţie ce variază între 1 000 şi 10 000 t/an. O instalaţie cu o capacitate de producţie de 2 500 t/an prin procedeul (*d*) costă circa 600 000 dolari în timp ce o altă instalaţie de aceeaşi capacitate, folosind oricare din primele trei procedee costă aproximativ 375 000 dolari. Un alt criteriu în alegerea procedeului de fabricare a anhidridei acetice este toxicitatea cetenei sau pericolul de explozie al diacetatului de etiliden.

36. ANHIDRIDA CROMICĂ Cr_2O_3

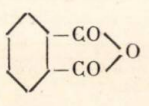
— prin tratarea bicromatului de sodiu cu acid sulfuric. *Consumuri specifice* pentru o tonă de anhidridă cromică :

Bicromat de sodiu ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$)	1 360 kg
Acid sulfuric (66°Bé)	680 kg.

Utilizări : anhidrida cromică este folosită ca materie primă pentru o serie de compuşi ai cromului şi pentru tratamentul metalelor.

Capacitatea de producţie a unei instalaţii de anhidridă cromică este condiţionată de mărimea vasului de reacţie, ea constituind deobicei o instalaţie anexă a uneia de bicromat, din a cărui producţie se alimentează.

37. ANHIDRIDA FTALICĂ



a) prin oxidarea parţială a naftalinei cu aer în fază de vapori în prezenţă de pentaoxid de vanadiu drept catalizator ; *randament* 70—80 % ; *consumuri specifice* pentru o tonă de anhidridă ftalică :

Naftalină	1 130 kg
Aer	24 500 m³ la 15°C.

b) prin oxidarea ortoxilenului cu aer în fază de vapori în prezenţa pentaoxidului de vanadiu drept catalizator ; *randament* 70—80 % ; *consumuri specifice* pentru o tonă de anhidridă ftalică :

Ortoxilen	890 kg
Aer	21 000 m³ la 15°C.

Utilizări : aproximativ 55 % din producţia de anhidridă ftalică este consumată de industria maselor plastice pentru fabricarea acestora, 30 % pentru fabricarea plastifianţilor, 10 % pentru industria coloranţilor de sinteză şi restul de 5 % pentru diverse alte utilizări.

Instalaţiile mai vechi folosesc ca materie primă pentru fabricarea anhidridei ftalice, naftalina rezultată din industria cocsochimică în timp ce în ultimii ani, odată cu dezvoltarea rapidă a petrochimiei, procedeul de oxidare a ortoxilenului şi-a găsit întrebuinţări din ce în ce mai largi. Mărimea uzuală a instalaţiilor variază de la 5 000 la 10 000 /an, dar se construiesc şi instalaţii pînă la 25 000 t/an anhidridă ftalică. Pentru instalaţii mici, costul investiţiilor este de circa 220 dolari pe t/an.

OROSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective, cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj I, telefon 3.07.30.

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **St. Lupan**, redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuș** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, — laureat al Premiului de Stat, prof. dr **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, — membru corespondent al Academiei R.P.R. și laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția: București str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon: 3.57.28 și 3.07.30. Administrația și Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A.S.I.T. din întreaga țară precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central ASIT 071012 DOC — B.R P.R. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; — Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri lei 30 anual. Prețul unui exemplar 5 lei.

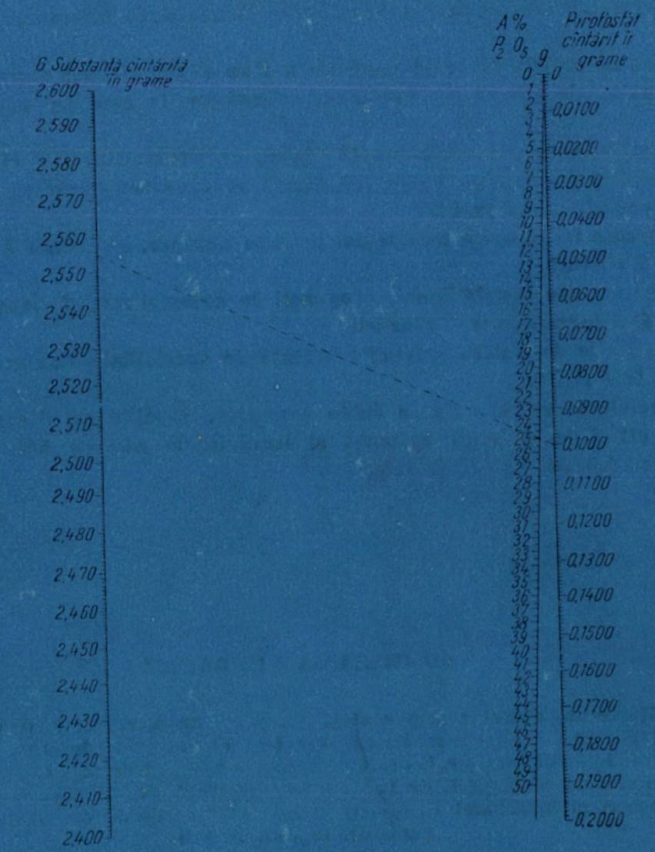
Nomograma pentru calculul analizei gravimetrice a fosfaților alcalini

Dr. **O. Frehden** și ing. **Sara Heller**

$$A = \frac{g \cdot f}{G} \cdot 100$$

în care :

A este conținutul procentual în P_2O_5
G — substanța cîntărită pentru analiză, în g
g — precipitat calcinat de pirofosfat de Mg cîntărit în g
f — factorul stoechiometric



Exemplu :

Se cîntăresc pentru analiză 2,555 g fosfat alcalin.
Precipitatul calcinat de pirofosfat de magneziu cîntărește 0,1000 g.
Se unește punctul 2,555 de pe scala G cu punctul 0,1000 de pe scala g.
Se citește pe scala A 25,0 % P_2O_5 ca conținutul substanței în fosfat.

C. 2053. — Intreprinderea Poligrafică nr. 3—R.P.R.

Lei 5.

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

S U M A R

I. Drimuş şi C. Tache, Lazăr Edeleanu precursor al chimizării petrolului . . . 61

E. Ruckenstein, Despre cinetica absorbţiei într-un film de lichid care curge turbulent . . . 67

V. Bărcănescu şi H. Minasian, Siliciul, materie primă pentru semiconductoare . 71

S. Birnbaum, Aspectul termodinamic al reacţiei de hidrogenare a fenolului la ciclohexanol . . . 77

I. Reichel, E. Secoşan şi D. Henţiu, Contribuţii tehnologice la executarea unor procese de topire alcalină . . . 80

C. Popa, Derivaţi clorurati ai ciclopentadienei cu acţiune insecticidă . . . 84

G. Kirmaier, Progrese în domeniul fibrelor sintetice . . . 89

A. Blankenberg, Seleniul, un produs nou al industriei chimice indigene . . . 96

LABORATOR . . . 99

DIN ACTIVITATEA ASIT . . . 107

DOCUMENTARE . . . 108

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE 113

CRONICĂ . . . 116

INDICI TEHNICO-ECONOMICI . . . 119

Institut. de Documentare Tehnică BUCUREŞTI

2

FEBRUARIE 1958

REVISTA DE CHIMIE
ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Nr. 2
ANUL IX
FEBRUARIE
1958

СОДЕРЖАНИЕ

И. Дримуш и К. Таке: Лазар Эделяну (1861—1941) 61
Е. Рукенштейн: К вопросу кинетики абсорбции в жидкой пленке с турбулентным потоком 67
В. Бэркэнеску, Х. Минасиян: Кремнезем—сырье для полупроводников 71
С. Бирнбаум: Термодинамический аспект реакции гидрирования фенола в процессе производства циклогексанола из фенола 77
И. Рейхель, Е. Секошан, Д. Хенциу: К вопросу технологии проведения некоторых процессов щелочного плавления 80
К. Попа: Хлорированные производные циклопентадиена с инсектицидным действием 84
Г. Кирмайер: Достижения в области синтетических волокон 89
А. Бланкенберг: Селений — новый продукт отечественной химической промышленности . . 96
ЛАБОРАТОРИЯ 99
ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ А.С.И.Т. 107
ДОКУМЕНТАЦИЯ 108
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 113
ХРОНИКА 116
ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ 119

SOMMAIRE

I. Drimus et C. Tache, Lazăr Edeleanu (1861–1941) 61
E. Ruckenstein, Sur la cinétique d'absorbtion dans un filme turbulent de liquide 67
V. Bărcănescu et H. Minasian, Le silicium – une matère, première pour les sémiconducteurs 71
S. Birnbaum, L'aspect térmodynamique de réaction de hydrogénisation du phénol dans le procès de fabrication du cyclohexanol à partir du phénol 77
I. Reichel, E. Secoşan et D. Henţiu, Contributions technologiques à l'exécution des procès de fusion alcaline 80
C. Popa, Les dérivés chlorés de la cyclopentadiène à l'action insecticide 84
G. Kirmayer, Progrès dans le domaine des fibres synthétiques 89
A. Blankenberg, Le sélénium – un nouveau produit de l'industrie chimique roumaine 96
LABORATOIRE 99
DE L'ACTIVITÉ DE L'A.S.I.T. 107
DOCUMENTATION 108
NOTES ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 113
CHRONIQUE 116
INDEXES TECHNICO-ÉCONOMIQUE 119

INHALTSVERZEICHNIS

I. Drimus und C. Tache, Lazăr Edeleanu (1861–1941) 61
E. Ruckenstein, Zum Studium der Absorbtionskinetik in einem Flüssigkeitsfilm, welcher turbulent fliesst 67
V. Bărcănescu und H. Minasian, Das Silicium als Rohstoff für Halbleiter 71
S. Birnbaum, Termodinamischer Aspekt der Hydrogenisationsreaktion des Phenols im Herstellungsprozess von Cyclohexanol aus Phenol 77
I. Reichel, E. Secoşan und D. Henţiu, Technologische Beiträge zur Ausführung von alkalischen Schmelzprozessen 80
C. Popa, Die Chlorderivate des Cyclopentadiens als Schädlingsbekämpfungsmittel 84
G. Kirmayer, Fortschritte auf dem Gebiet der syntheth'schen Fasern 89
A. Blankenberg, Selenium, ein neues Erzeugnis der rumänischen chemischen Industrie 96
LABORATORIUM 99
AUS DER A.S.I.T. TÄTIGKEIT 107
DOKUMENTATION 108
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT 113
CHRONIK 116
TECHNISCH-ÖKONOMISCHE KENNZIFFERN 119

CONTENTS

I. Drimus and C. Tache, Lazăr Edeleanu (1861–1941) 61
E. Ruckenstein, On the absorbtion kinetics in a turbulent liquid film 67
V. Bărcănescu and H. Minasian, Silicon – a raw material for semiconductors 71
S. Birnbaum, The termodynamic aspect of the hydrogenisation of phenol in the manufacturing process of cyclohexanol from phenol 77
I. Reichel, E. Secoşan and D. Henţiu, Technological contributions to the carrying out of alkaline melting processes 80
C. Popa, Chlorinated derivatives of cyclopentadiene with insecticide effects 84
G. Kirmayer, Progress in the synthetic fibres field 89
A. Blankenberg, Selenium – a new product of the rumanian chemical industry 96
LABORATORY 99
FROM THE A.S.I.T. ACTIVITY 107
DOCUMENTATION 108
ECONOMIC AND INDUSTRIAL REPORTS FROM THE WHOLE WORLD 113
CHRONICAL 116
TECHNICAL-ECONOMICAL INDEXES 119

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

И. Дримуш и К. Таке: Основоположник д-р Лазар Эделяну.

На основе семейных документов и собранных Академией РНР материалов составлена биография Л. Эделяну. Делается обзор его наиболее важных трудов, а также рассматривается влияние, которое его открытия оказали на румынскую и мировую технику. Приводится перечень его основных трудов и патентов, а также дается список работ, опубликованных о Эделяну и его трудах.

665.5 Edeleanu :92
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

Е. Рукенштейн: К вопросу кинетики абсорбции в жидкой пленке с турбулентным потоком.

В статье автор выводит выражения для толщины жидкой пленки и диффузионного потока на свободной поверхности в случае турбулентного потока жидкости по вертикальной стенке,

533.1 :532.517.4
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

В. Барканеску, Н. Минесиан: Кремнезем — сырье для полупроводников.

Приводится ряд теоретических соображений в связи с полупроводниками, дается описание материалов для полупроводников и их характеристика.

Авторы излагают попытки получения чистого кремнезема для полупроводников двумя методами: *а)* восстановление SO_3 посредством Al или Mg и *б)* восстановление $SiCl_4$ посредством Zn в жидкой или газовой фазе, причем указываются использованные реагенты и условия работы.

546.28 :621.315.592
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

С. Бирнбаум: Термо-динамический аспект гидрирования фенола в процессе производства циклогексанола из фенола.

Рассматривается с термодинамической точки зрения процесс гидрирования фенола до циклогексанола. Рассчитываются константы равновесия основной и побочных реакций при различных температурах в целях определения оптимального теплового режима.

Уточняется влияние избыточного водорода на теоретическую конверсию.

547.562.1 :547.593
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

И. Рейхель, Е. Секошан, Д. Хенциу: К вопросу технологии проведения некоторых процессов щелочного плавления.

Авторы задались целью экспериментально проверить, является ли возможным достигнуть технологические преимущества в процессах щелочного плавления, в которых в качестве флюидизирующего агента применяется фенантрен. Выводится заключение, согласно которому процесс бензантронового плавления имеет место в удовлетворительных условиях при работе в безводной среде со смесью NaOH/KOH при наличии безводного CH_3COONa и использовании фенатрена в качестве флюидизирующего агента.

547.541 :66.092.95
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

Г. Кирмайер: Достижения в области синтетических волокон.

Автор дает описание новейших достижений и исследований, проводимых в области синтетических волокон.

Полагаем, что наиболее важные последствия вызводу следующие достижения: использование полиамидных волокон в производстве корда для автомобильных покрышек; прядение полинитрилакриловых волокон из соляных растворов; синтез некоторых видов протеина и получение изотаковых полимеров, годных для выраотки пряжи.

677.474.57
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

А. Бланкенберг: Селений — новый продукта отечественной химической промышленности.

В целях использования селения из анодного шлама, разработан метод экстрагирования, подвергнутый лабораторным и полупромышленным испытаниям. Метод основан на окисляющем обжиге шлама, из которого частично удалена медь и на извлечении селения в виде селенита натрия из подвергаемого обжигу продукта раствором NaOH.

661.691
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

В. Н. Гельберг и М. Гаджиу: К вопросу микроопределения меди.

На основе наблюдений проведенных в связи с окраской получаемой при взаимодействии тетрагидрострихнина с перекистью водорода при наличии следов медной соли, авторы разработали микрометод опрееления мен. Чувствительность описываемого метода составляет 1 х 10^{-8} 1 х 10^{-4} мг Cu/мл. Определение проводится колориметрическим способом. Метод не может быть применен при наличи Fe^{3+}, Mg^{2+}, NO_2^-, PO_4^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

546.56 :547.944.1 :545.83
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

С. Лупан: Комплексометрическое определение тория при наличии церия.

В статье дается комплексометрический способ титрования тория. Для титрования в присутствии церия явилось необходимым видоизменение метода, а именно, титрование проводилось в растворе соляной кислоты, а для восстановления церия с Ce^{IV} до Ce^{III} раствор был прокипячен стигается удовлетворительное отделение тория стигается удовлетворительное отделение тория от церия.

545 :541.546 :447.841
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

В. Армяну и Л. Бардан: Новый способ полумикрогравиметрического определения меди.

В работе описан новый метод полумикрогравиметрического определенияз меди.

Из раствора соли меди осаждают *м*-фенилендиамином и четырех-иодистым меркуриатом калия; кристаллический черный осадок, отвечающий формуле $[Cu \cdot m\text{-phen}_2]\,[HgJ_4]$, фильтрую, промывают, сушат при 110° С, затем взвешивают. Фактор равен 0,06433.

546.56 :547.553.1 :545.83
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

RESUMÉS

I. Drimuş et C. Tache: **Un précurseur: Le docteur Lazăr Edeleanu.**

On présente une biographie du Dr. L. Edeleanu, inspirée des documents de famille et des materiaux de l'Académie de la R.P.R. Les auteurs passent en revue les travaux les plus importants du Dr. Edeleanu, en rélevant leurs effets sur la technique mondiale et roumaine.

On donne une liste des principaux travaux et brevêts ainsi qu'une liste de publications sur le Dr. Edeleanu et ses travaux.

665.5 Edeleanu : 92
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

E. Ruckenstein: **La cinétique d'absorbtion dans un filme turbulent de liquide.**

Dans cet article, l'auteur a établi des expressions pour l'épaisseur d'un filme liquide et pour le courant de diffusion à la surface libre dans le cas d'un fluide qui coule turbulentement sur un parois vertical.

533.1 : 532.517.4
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

V. Bărcănescu et H. Minasian: **Le silicium — matière première pour les semiconducteurs.**

On fait quelques considérations théoretiques sur les semiconducteurs, les matériaux utilisés et leurs characteristiques.

Les auteurs présentent ensuite deux méthodes expérimentées pour l'obtention du silicium pur pour semiconducteurs : *a*) la réduction de SiO_2 avec aluminium ou magnésium et *b*) la réduction de $SiCl_4$ à l'état de vapeurs ou solide, avec zinc.

On précise les réactifs utilisés ainsi que le mode opératoire.

546.28 : 621.315.592
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

S. Birnbaum: **L'aspect termodynamique de la réaction de hydrogénisation du phénol dans la fabrication du cyclohexanol à partir du phénol.**

Le procès de hydrogénisation du phénol est analisé du point de vue thermodinamique. On présente le calcul des constantesd'équilibre de la réaction principale et des réactions secondaires pour diverses températures.

On a établi l'influence de l'excés de hydrogène sur la conversion théorétique.

547.562.1 : 547.593
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

I. Reichel, E. Secoşan et D. Henţiu: **Contributions technologiques à l'execution des procès de fusion alcaline.**

Les auteurs se proposent de vérifier par voie d'expériences la possibilité de réaliser des avantages technologiques dans les procès de fusion alcaline à l'aide du phenantrène comme agent de fluidisation.

On aboutit à la conclusion que le procès de fusion benzanthronique se developpe en bonnes conditions dans un médium anhydre avec un mélange de NaOH/KOHen présence de l'acétate de sodium anhydre, utilisant comme agent de fluidisation le phenantrène fondu.

547.541 : 66.092.95
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

G. Kirmaier: **Progrès dans le domaine des fibres synthétiques.**

L'article présente quelqu'uns des progrès récents et des recherches dans le domaine des fibres synthétiques.

L'auteur considère que les applications suivantes auront une grande perspective de developpement : l'utilisation de fibres polyamidiques pour bandes de pneus ; le filage des fibres polynitrylacryliques des solutions salines ; la synthèse des protéines et l'obtention des polymères isotactiques filables.

677.474.57
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

A. Blankenberg: **Le sélénium — un nouveau produit de l'industrie chimique roumaine.**

En vue de l'utilisation du sélénium contenu dans les boues anodiques, l'auteur a élaboré une méthode d'extraction verifiée en laboratoire et sur échelle semi-industrielle. La boue, partiellement décuivrée, est soumise à un grillage oxidant. Le sélénium est extrait du produit grillé comme sélénite de sodium à l'aide de la soude caustique.

661.691
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

W. N. Ghelberg et M. Gagiu: **Contributions au microdosage du cuivre.**

On décrit une méthode pour le microdosage du cuivre, basée sur la coloration qui apparait à la suite de la réaction entre la tetrahydrostrychnine et l'eau oxigénée en présence des traces de sels de cuivre. La sensibilité de la méthode est $1 . 10^{-8} - 1 . 10^{-4}$ mg Cu/ml. Le dosage s'effectue par voie colorimétrique. La méthode est inapplicable en présence des ions Mn^{7+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, NO_2^-, PO_4^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$

546.56 : 547.944.1 : 545.83
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

S. Lupan: **Dosage complexométrique du thorium en présence du cérium.**

L'auteur décrit une méthode compléxométrique de titration du thorium. Pour éfectuer la titration en présence du cérium, cette dernière est executée dans une solution chlorhidrique ; pour la réduction de Ce^{IV} en Ce^{III}, la solution est bouillie avec de l'alcool éthylique. En travaillant dans les conditions établies, on obtient une bonne séparation du thorium.

545 : 541.486 ; 546.841
Revista de Chimie, IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

V. Armeanu et D. Bardan: **Une nouvelle méthode semi-microgravimérique pour la détermination du cuivre.**

Dans cet article on décrit une nouvelle méthode pour la détermination semi-microgravimetrique du cuivre.

En employant une solution de sel de cuivre, on précipite le cuivre avec *m*-phénylendiamine et tetraiodomercuriate de potassium. Il résulte un précipité noir cristallin, ayant la composition : [Cu. *m*-phen$_2$] [AgJ_4], qui fut isolé par filtration, lavé, seché à 110°C et ensuite pesé. Facteur pour Cu = 0,06433.

546.56 : 547.553.1 : 545.83
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie

KURZREFERATE

I. Drimuş şi C. Tache: **Ein Vorgänger: Doktor Lazăr Edeleanu.**

Auf Grund von Familiendokumenten und Schriftstücken der Akademie der R.V.R., wurde eine Biographie des Dr. L. Edeleanu verfasst. Es werden seine wichtigsten Arbeiten aufgezählt und auf deren Effekt auf die Welt — und rumänische Technik hingewiesen.

Die Verfasser geben eine Liste der wichtigsten Arbeiten und Patente sowie der verschiedenen Artikeln über Dr. L. Edeleanu und seine Arbeiten.

665.5 Edeleanu : 92
Revista de Chimie, IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

E. Ruckenstein: **Zum Studium der Absorbtionskinetik in einem Flüssigkeitsfilm, welcher turbulent fliesst.**

Der Verfasser bestimmt Formeln für die Dicke eines Flüssigkeitsfilms und für die Diffusionsströmung an der freien Oberfläche im Falle eines Fluids, das turbulent auf einer senkrechten Wand fliesst.

533.1 : 532.517.4
Revista de Chimie, IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

V. Bărcănescu und H. Minasian: **Das Silicium als Rohstoff für Halbleiter.**

Es werden einige theoretische Erwägungen über die Halbleiter, die angewandten Werkstoffe und deren Besonderheiten gemacht.

Die Verfasser beschreiben die angestellten Versuche zur Herstellung von reinem Silicium für Halbleiter u.z.: *a*) durch Reduktion von SiO_2 mit Aluminium oder Magnesium und *b*) durch Reduktion von $SiCl_4$ in Dampf- oder festem Zustand mit Zink.

Die angewendeten Reagenzien sowie die Arbeitsbedingungen werden erläutert.

546.28 : 621.315.592
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

S. Birnbaum: **Thermodynamischer Aspekt der Hydrogenisierungsreaktion von Phenol im Herstellungsprozess von Cyclohexanol aus Phenol.**

Der Hydrogenisierungsprozess des Phenols wird vom thermodynamischen Standpunkt aus untersucht.

Zwecks Bestimmung des optimalen thermischen Regims, wurden die Gleichgewichtskonstanten der Hauptreaktion, sowie der Nebenreaktionen für verschiedene Temperaturen berechnet. Der Verfasser stellte den Einfluss des Wasserstoffüberschusses auf die theoretische Konversion fest.

547.562.1 : 547.593
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

I. Reichel, E. Secoşan und D. Hențiu: **Technologische Beiträge zur Ausführung von alkalischen Schmelzprozessen.**

Die Verfasser untersuchen auf Versuchswege die technologischen Vorteile, die in den alkalischen Schmelzprozessen mit Phenantren als Fluidisierungsagent, möglicherweise erzielt werden könnten. Man kam zur Schlussfolgerung, dass der Benzanthronschmelzprozess zufriedenstellend geleitet werden kann in wasserfreien Medium, mit einem Gemisch von NaOH/KOH in Gegenwart von wasserfreien Natriumacetat, mit Anwendung von geschmolzenen Phenantren als Fluidisierungsagent.

547.541 : 66.092.95
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

G. Kirmaier: **Fortschritte auf dem Gebiet der synthetischen Fasern.**

Im Artikel werden einige der neuesten Fortschritte und Forschungsergebnissen auf dem Gebiet der synthetischen Fasern angeführt.

Der Verfasser gibt folgende Arbeiten als besonders ausichtsvoll an: der Gebrauch der Polyamidfasern als Kardband für Automobilpneus; Spinnen der Polynitrilacrilfasern aus salinen Lösungen; Synthese von einigen Proteinen und Herstellung von isotaktischen spinnbaren Polymeren.

677.474.57
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

A. Blankenberg: **Selenium — ein neues Erzeugniss der rumänischen chemischen Industrie.**

Der Verfasser beschreibt eine Methode zur Verwertung des Seleniums aus anodischem Schlamm, die im Laboratorium und in einer Versuchsanlage erprobt wurde. Der teilweise entkupferte Schlamm wird oxidativ geröstet und das Selenium als Natriumselenit aus dem Röstgut mit kaustischer Soda extrahiert.

661.691
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

W. N. Ghelberg und M. Gagiu: **Beiträge zur Mikrobestimmung von Kupfer.**

Die Verfasser beschreiben eine Methode zur Mikrobestimmung von Kupfer, die sich auf die Färbung, die während der Reaktion zwischen Tetrahydrostrychnin und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Spuren von Kupfersalzen auftritt, gründet. Die Empfindlichkeit der Methode ist 1.10^{-8}—1.10^{-4} mg Cu/ml. Die Bestimmung wird kolorimetrisch ausgeführt. Die Methode ist nicht anwendbar in Gegenwart von Mn^{7+}, Cr^{3+} Cr^{6+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, No_2^-, PO_4^{3+}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

546.56 : 547.944.1 : 545.83
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

S. Lupan: **Komplexometrische Bestimmung von Thorium in Gegenwart von Cerium.**

Der Verfasser beschreibt eine komplexometrische Titrationsmethode für Thorium. In Gegenwart von Cerium, wird die Titration in Chlorwasserstofflösungen vorgenommen. Die Reduktion des Ce^{IV} zu Ce^{III} erfolgt durch Kochen der Lösung mit Äthylalkohol. Unter den festgestellten Bedingungen kann eine gute Trennung des Thoriums von Cerium erzielt werden

545 : 541.486 : 546.841
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie),

V. Armeanu und D. Bardan: **Eine neue halbmikrograwimetrische Methode zur Bestimmung von Kupfer.**

Die Verfasser begschreiben eine neue Methode zur halbgrawimetrischen Bestimmung von Kupfer. Kupfer wird aus einer Kupfersalzlösung mittels *m*-Phenilendiamin und Kaliumtetraiodmerkuriat zum Niederschlag gebracht. Die erhaltene schwarzgefärbte Verbindung $[C_1.m\text{-}ph_2n_2]$ $[AgJ_4]$ wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet bei 110°C und gewogen. Umsetzungsfaktor 0,06433.

546. 56 : 547.553.1 : 545.83
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 2 (Februarie)

SUMMARIES

I. Drimuș and C. Tache: **A forerunner: Doctor Lazăr Edeleanu.**

A biography of L. Edeleanu was made, based on family documents and materials of the Academy of R.P.R. The paper gives a review of Dr. Edeleanu most important works and their effects on the world and roumanian technique. The principal works and patents, as well as publications and papers about Dr. Edeleanu and his work are listed.

665.5 Edelcanu ; 92
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

E. Ruckenstein: **On the absorbtion kinetics in a turbulent liquid film.**

In this article, the author establishes expressions for the thickness of a liquid film and for the diffusion current on the free surface for a fluid which flows turbulently on a vertical wall.

533.1 : 532.517.4
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

V. Bărcănescu and H. Minasian: **Silicon — a raw material for semiconductors.**

Some theoretical considerations about the semiconductors, the materials used and their characteristics are given.

The authors present the trials for the obtention of pure silicon for semiconductors. Two methods are described: *a*) the reduction of SiO_2 with aluminium or magnesium metal and *b*) the reduction of $SiCl_4$ in vapor or solid phase with zinc.

Reagents and operating conditions are exposed.

546.28 : 621.315.592
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

S. Birnbaum: **The thermodynamic aspect of the hydrogenisation reaction of phenol in the manufacture of cyclohexanol from phenol.**

The article examines the process of hydrogenisation of phenol from the thermodynamic point of view. In order to establish the optimal termic conditions, the equilibrium constants of the principal and the secondary reactions at different temperatures are calculated.

The author determines the influence of the excess of hydrogen on the theoretical conversion.

547.562.1 : 547.593
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

I. Reichel, E. Secoșan and D. Hențiu: **Technological contributions to the carry.ng out of alkaline melting processes.**

The authors proposed themselves to verify experimentally if technological advantages issued in the alkaline melting processes, where phenantrene is used as fluidizing agent.

The paper concluded that the process of benzanthronic melting takes place satisfactorely, when carrying it out in anhidrous medium with a mixture of NaOH/KOH in the presence of anhidrous sodium acetate and using melted phenantrene like fluidizing agent.

547.541 : 66.092.95
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

G. Kirmaier: **Progress in the synthetic fibres field.**

The article presents some recent progress and research works on synthetic fibres.

The author considered that the most perspective progresses in this field are : the utilisation of polyamidic fibres for tapes for automobile tires ; the spinning of polynitrilacrylic fibres from saline solutions ; the synthesis of some types of proteines and obtention of isotactic spinnable polymers.

677.474.57
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

A. Blankenberg: **Selenium — a new product of the roumanian chemical industry.**

In view of recovering selenium from the anodic slimes, an extraction method has been performed, tested on laboratory and pilot plant scale. The slime, in part decoppered, was submitted to an oxidative roasting, followed by extraction of the selenium like sodium selenite by leaching the roasted product with caustic soda.

661.691
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

W. N. Ghelberg and M. Gagiu: **Contributions to the microdetermination of copper.**

The authors present a method for the microdetermination of copper based on the colouration, obtained by the reaction of tetrahydrostrichnine with H_2O_2 in presence of traces of copper salts. The sensibility of the method is of 1.10^{-8}—1.10^{-4} mg Cu/ml. The determination is made colorimetrically. The method can not be applied when Mn^{7+}, Cr^{6+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, NO_2^-, PO_4^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ are present in the solution.

546.56 : 547.944.1 : 545.83
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

S. Lupan : **Complexometric determination of thorium in presence of cerium.**

The article describes a complexometric titration method for thorium. In order to perform the titration in presence of cerium, the last is executed in chlorhydric solutions. For the reduction of Ce^{IV} to Ce^{III}, the solution was boiled with ethylic alcool. Operating in the indicated conditions, a satisfactory separation of thorium from cerium was obtained.

545 : 541.486 : 546.841
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

V. Armeanu and D. Bardan: **A new method for the semi-microgravimetric determination of copper.**

The article presents a new semi-microgravimetric determinaton of copper from the solution of its salts by precipitating with *m*-phenylendiamine and potasium tetraiodmercuriate.

The black product so obtained with the composition [Cu. *m*-phen$_2$] [AgJ_4], was separated by filtration, washed, dried at 110°C and then weighed. Transformation factor 0,06433.

546.56 : 547.553.1 : 545.83
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 2 (Februarie)

REVISTA DE CHIMIE
Nr. 2
FEBRUARIE
ANUL IX
1958

LAZĂR EDELEANU (1861—1941) PRECURSOR AL CHIMIZĂRII PETROLULUI

Conf. I. Drimuş şi Const. Tache

Comitetul Secţiei de Chimie de pe lîngă Consiliul Central A.S.I.T. a adoptat obiceiul de a comemora în fiecare an cîte o figură reprezentativă a chimiei romîneşti.

După Petru Poni, Nicolae Teclu şi Constantin Istrati, în anul 1957 a fost comemorat L. Edeleanu.

L. Edeleanu s-a născut la Bucureşti, la 1 septembrie 1861. Această dată apare confirmată de el însuşi în autobiografia, în limba latină, făcută—conform tradiţiilor Universităţii din Berlin — la sfîrşitul tezei sale de doctorat, pe care o redăm ad literam.

„Lazăr Edeleanu natus sum in Romaniae urbe Bucuresci anno MDCCCLXI die XIII mensis Septembris patre Saie matre Ita e gente Simonescu. Fidei addictus sum mosaicae".

Tatăl lui a fost muncitor, abia cîştigîndu-şi cu multă trudă existenţa sa şi a unei familii cu şase copii. A lucrat la Bucureşti, Focşani şi Craiova.

Din scrisorile rămase de la Edeleanu, reiese că la vîrsta de doisprezece ani, el a revenit în capitală, dornic de învăţătură şi cu un singur gaiben în buzunar.

Aici a întîmpinat multe greutăţi. Găzduit într-un subsol şi neavînd bani pentru a-şi procura lumînări, învăţa la lumina felinarului din faţa palatului Şuţu şi trăia cu ce cîştiga din meditaţii.

A terminat liceul Sf. Sava şi şi-a susţinut bacalaureatul în anul 1881.

Peste şase ani (18 iunie 1887) îşi susţine teza de doctorat la Universitatea din Berlin, sub conducerea lui A. W. Hofmann.

În cadrul tezei, intitulată „Asupra unor derivaţi ai acidului fenilmetacrilic şi fenilizobutiric", a studiat acţiunea hipobromitului de potasiu asupra amidelor, reacţie generală, descoperită de curînd de către maestrul său şi care a intrat în chimie sub denumirea de „degradarea Hofmann". A preparat fenil izopropilamina pe această cale.

Între maeştrii săi, îl aminteşte cu recunoştinţă pe C. F. Rammelsberg.

După susţinerea tezei de doctorat a trecut în Anglia, unde îl găsim începînd din anul 1888 asistent şi mai tîrziu şef de lucrări la Royal Artillery College (sub conducerea profesorului Hodgkinson) o distincţie deosebită pe vremea aceea pentru un străin.

Deşi în străinătate i se asigura o carieră strălucită, patriotismul fierbinte ce l-a caracterizat în tot decursul activităţii sale îl face ca în 1889 să revină în ţară, unde este numit întîi asistent şi apoi şef de lucrări al doctorului C. Istrati, fondatorul şcolii de chimie organică din Bucureşti.

Publică o serie de lucrări în colaborare cu Dr. C. Istrati.

În 1897 este numit director al Laboratorului de Chimie al Serviciului minelor, pendinte pe vremea aceea de Ministerul Domeniilor.

În 1906, o dată cu înfiinţarea Institutului Geologic al Romîniei, este numit şeful laboratorului de chimie. De la această dată, începe rodnica sa activitate de cercetător în domeniul chimiei petrolului.

A fost — împreună cu Dr. C. Istrati — unul dintre fondatorii „Societăţii pentru ştiinţele fizice", în buletinul căreia a publicat numeroase lucrări din domeniul chimiei organice. Concomitent cu funcţiunea de şef al laboratorului de chimie al Institutului Geologic, Edeleanu este numit director al rafinăriei Vega, funcţiune pe care a deţinut-o pînă în 1910. Foarte rar se întîmpla, pe vremea aceea, ca un funcţionar de stat să fie autorizat a ocupa şi o funcţie particulară.

Sub direcţia lui Edeleanu, rafinăria Vega a funcţionat patru ani. În această perioadă, rafinăria s-a îmbogăţit cu o secţie de fabricare a uleiurilor de uns, prin distilarea în vacuum — pe vremea aceea o noutate — care apoi

s-a răspîndit în lumea întreagă. Astfel, Edeleanu se poate număra printre pionierii utilizării vidului la fabricarea uleiurilor de uns.

În anul 1907, Bucureștiul a găzduit congresul internațional de petrol. Alături de L. Mrazec și C. Alimănișteanu, Edeleanu a făcut parte din comitetul de organizare. Cu ocazia aceasta Edeleanu a prezidat ședințele secției de tehnologia petrolului.

Edeleanu este delegat de către guvernul romîn ca membru permanent în comisia internațională pentru unificarea metodelor de analiză în industria petrolului. Numeroase lucrări interne și altele publicate marchează activitatea sa în acest domeniu.

Edeleanu a mai fost reprezentantul Romîniei la congresele și reuniunile de petrol din Paris, în anul 1900, Liège 1905, Londra 1909 și Viena 1913. În 1910, este ales membru de onoare al Societății de științe naturale din Moscova.

În 1910, Edeleanu părăsește țara pentru 22 de ani, stabilindu-se în Germania, unde se consacră industrializării procedeului de rafinare cu SO_2 lichid. Este ales director la *„Allgemeine Geselschaft für Chemische Industrie"*, transformat mai tîrziu în *„Edeleanu Geselschaft"*.

În acest timp, a fost atașat comercial și apoi consilier economic onorific al Legației romîne la Berlin.

În 1925, Dr. L. Edeleanu este ales membru de onoare a lui „Institution of Petroleum Technologists" din Londra.

La 7 octombrie 1932 i s-a decernat medalia Redwood, una dintre cele mai remarcabile distincții științifice ale țărilor anglo-saxone. (Fig. 3 și 3 bis).

Trebuie remarcat că Edeleanu este primul străin căruia i se decerne această distincție.

În 1936, împlinind 75 de ani, Edeleanu a fost sărbătorit în lumea întreagă. Cu această ocazie, numeroase reviste de chimie pură și aplicată i-au publicat fotografia și biografia.

Una dintre aceste biografii îl caracterizează astfel :

„Mulți din generația colaboratorilor săi de acum 25 de ani, și-l amintesc cu bunătatea sa cuceritoare, cu ochii albaștri vizionari, muncitor, tăcut și neobosit, care aducea în întreprinderea privată metoda și disciplina laboratorului științific".

Dr. L. Edeleanu s-a stins din viață în dimineața zilei de 7 aprilie 1941, la București, în vîrstă de 80 de ani.

Cu două zile mai tîrziu Prof. Dr. L. Mrazec scrie în Monitorul Petrolului romîn :

„Cu distinsul L. Edeleanu dispare un om și un caracter, o podoabă a științei romîne, pildă de muncă neobosită și înțeleaptă închinată căutării adevărului și progresului în știință".

Pînă în 1896, Edeleanu a publicat o serie de lucrări din domeniul chimiei organice pure. A studiat derivații acidului fenilmetacrilic și fenil izobutiric [1], acizii nesaturați din seria aromatică [2], acțiunea clorurii de sulf asupra anilinei [3], derivații acidului cinamic [4], acțiunea cloralului asupra oxiacizilor [5] etc.

Începînd din anul 1900, în calitate de director al Laboratorului Serviciului Minelor, publică numeroase lucrări privind chimia, rafinarea și chimizarea petrolului.

În 1910, apare „Chimia petrolului romîn" [9] și în anul următor „Cercetările științifice în industria petrolului" [10], pentru ca peste un an să apară „Tehnologia petrolului în prezent și în viitor" [11].

O dată cu înființarea Institutului Geologic al Romîniei, Edeleanu întreprinde studii și mai aprofundate asupra petrolurilor romînești. Ajutat de vastele sale cunoștințe din domeniul chimiei organice și de experiența pe care a acumulat-o în străinătate, atacă cu competență această problemă, prea puțin cunoscută în vremea aceea. În această lucrare, el este ajutat de o serie de colaboratori tineri ca : I. Tănăsescu, G. Gane, C. Petroni, Silvia Dulugea etc.

„Studiul petrolului romînesc", care apare în 1908 într-o nouă ediție este o amplă lucrare, conținînd studiul fizico-chimic al petrolului romînesc. Se insistă, în special, asupra compoziției chimice a fracțiunilor ușoare aromatice, naftene, parafinice. Se studiază și problema acizilor naftenici și unele aspecte ale rafinării cu H_2SO_4.

Se dau tablouri sinoptice cu analizele comparative ale țițeiurilor extrase din diferite regiuni ale țării.

Atenția lui Edeleanu este atrasă încă de la început de conținutul de aromatice ale țițeiurilor romînești. El separă din fracțiunile ușoare ale țițeiurilor din Berca, Cîmpeni, Colibași, Cîmpina, Glodeni, Cașin etc. benzen, toluen, xilen, mezitilen și pseudocumen. Se străduiește să utilizeze aceste aromatice prin nitrare [12]. În 1907, scoate chiar un brevet în acest domeniu [13].

Încă din 1900, Edeleanu se ocupă de problema cracării produselor petrolifere (Petroleum Review Supl. 25 august 1900) și arată că prin supraîncălzirea anumitor produse se poate obține un distilat cu p.f. = 70—170°C care conține 30% aromatice.

Aceste lucrări sînt reluate în 1910 — 1912 în colaborare cu M. C. Petroni și S. Dulugea. Fracțiunea aromatizată se extrage cu SO_2 lichid și se separă aromaticele. Se arată avantajele cantitative și calitative ale obținerii aromaticelor din petrol, față de cele obținute din cărbune.

Prin această lucrare, devenită realitate industrială, peste aproape 30 de ani, Edeleanu se situează printre precursorii aromatizării [16], [15], [14], [17].

Bazat pe o remarcabilă clarviziune, Edeleanu scrie în anul 1900 :

„Deja există oarecari observații care justifică în mod serios speranța ca păcura noastră să devie un izvor colosal de bogăție pentru țară, transformînd în derivate de valoare hidrocarburile, care azi se ard sau se vînd pe un preț derizoriu" [9].

Ceea ce l-a făcut pe Edeleanu vestit în lumea întreagă a fost procedeul său de rafinare cu bioxid de sulf a produselor petrolifere.

Edeleanu a studiat cu deamănuntul procedeul de rafinare a produselor petrolifere cu acid sulfuric [14], [30] și a constatat că, în funcție de concentrația acidului și în funcție de temperatură, se obțin acizi sulfonici (din care se pot recupera hidrocarburi aromatice), produse de polimerizare, produse de oxidare și diverse alte produse. Fără îndoială că rezultatele acestor lucrări l-au îndemnat pe Edeleanu să caute un agent de rafinare, care, spre deosebire de H_2SO_4, dă cu aromaticele acizi sulfonici relativ greu recuperabili. Acest agent de rafinare a fost SO_2 lichid.

Bioxidul de sulf lichid are numeroase avantaje care îl impun în industria petrolului :

— este foarte selectiv (dizolvă foarte bine aromaticele și olefinele, nu dizolvă aproape de loc naftenele și parafinele, mai ales la —10°C) ;

— este ieftin ;

— este volatil, ușor recuperabil și ușor lichefiabil ;

— este greu și are viscozitate mică, ceea ce permite o ușoară separare a fazelor emulsiei.

La începutul secolului nostru, lampantul românesc era puternic concurat de cel american. În dorința de a ridica din punct de vedere calitativ lampantul de Buștenari la valoarea lampantului de Pensylvania, Edeleanu a efectuat minuțioase cercetări.

Lampantul de Buștenari dădea o flacără fumegîndă. Acest fapt se datora prezenței în lampant a unor hidrocarburi bogate în carbon, ca : aromatice, asfaltene etc.

Edeleanu și colaboratorii încearcă îndepărtarea acestora prin distilare, dar fără rezultat, apoi prin rafinare cu cantități crescînde de acid sulfuric la rece și apoi la cald.

Fracțiunea de lampant din care s-au îndepărtat aromaticele ca mai sus, avea o putere de iluminare mult ameliorată.

Lampanturile din Caucaz erau rafinate după acest procedeu dînd produse destul de bune. Dar petrolurile românești, mult mai bogate în aromatice, nu puteau fi tratate astfel decît cu cheltuieli apreciabile, din cauza pierderilor de acid sulfuric.

Edeleanu a încercat atunci să utilizeze solvenți organici ca : alcooli, eteri, acizi etc. Dar aceste produse erau scumpe și nu se puteau recupera în condiții avantajoase.

Folosind însă metoda rafinării cu bioxid de sulf, lampantul românesc a putut fi ridicat la valoarea fotometrică a lampantului de Pensylvania, după cum se poate vedea în tabela 1.

Problema gazului lampant își pierde încet importanța o dată cu electrificarea pe scară

REPREZENTAREA SCHEMATICĂ A PROCEDEULUI EDELEANU

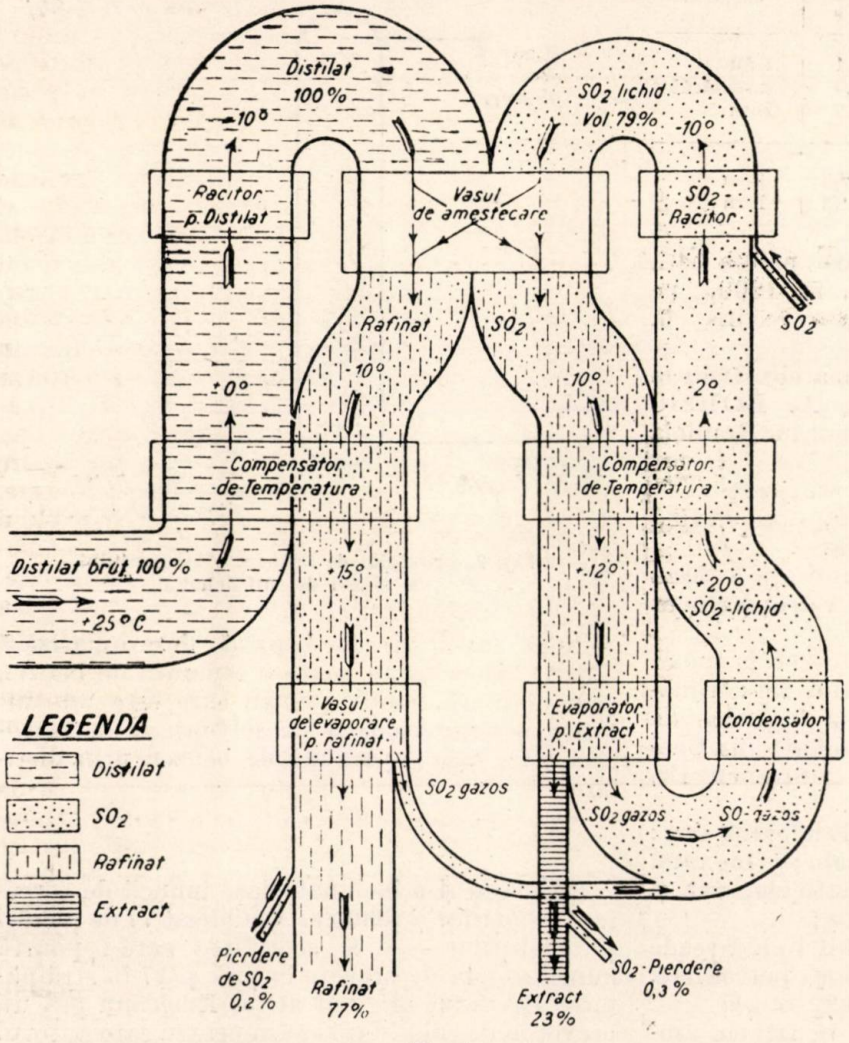


Fig. 1

largă. Dar nu trebuie să uităm că între 1907 şi chiar pînă astăzi, sute de milioane de oameni au utilizat şi utilizează lampa de gaz.

Tabela 1

RAFINAREA COMPARATIVĂ CU H_2SO_4 A DIVERSE PETROLURI LAMPANTE. PUTEREA DE ILUMINARE ÎN HEFNER

Proveniența	Rafinat	Puterea de iluminare după ore			Calificativ
		0	1	8	
Moreni	H_2SO_4	7,3	6,7	5,1	Rău
Grosny	H_2SO_4	10,0	10,0	8,9	Nesatisfăcător
Pensylvania	H_2SO_4	14,3	14,1	9,9	Bun
Moreni	SO_2	13,5	12,8	10,8	Bun
Grosny	SO_2	15,4	15,0	11,8	Bun

Procedeul a fost încercat pentru prima oară în Romînia la rafinăria VEGA, în 1909, pe scară semiindustrială. De aici s-a extins în toată lumea.

Prima instalaţie industrială s-a construit la Rouen (Franţa) de către firma A. BORSIC din Berlin. Altă instalaţie a urmat în Romînia şi în Indiile Neerlandeze.

Primul război mondial nu a stînjenit decît în parte dezvoltarea procedeului, care curînd s-a răspîndit în lumea întreagă.

Extracţia cu bioxid de sulf lichid stă la baza unui procedeu analitic de dozare a aromaticelor din petrol.

Merite mari în elaborarea şi punerea la punct industrială a procedeului Edeleanu au: Tănăsescu, Petroni, Loebel, Losen şi inginerii de la Societatea „Allgemeine Geselschaft für Chemische Industrie" — Berlin, în frunte cu Dr. Hess (aprecierea lui Edeleanu).

Alte utilizări ale procedeului Edeleanu sînt:

1) rafinarea uleiurilor minerale; bioxidul de sulf dizolvă nu numai aromaticele, dar şi produsele asfaltoase şi răşinoase;

2) tratamentul cu bioxid de sulf lichid scade procentul de sulf al fracţiunilor petrolifere, (S 0,6% — 0,08% ; 0, 4% — 0,04% etc.);

3) separarea aromaticelor din benzinele aromatizate;

4) rafinarea gudroanelor de semicocs şi a gudroanelor obţinute prin distilarea şisturilor bituminoase;

5) deparafinarea produselor petroliere şi a unor gudroane (SO_2 : benzen = 20 : 80).

În fig. 2, se prezintă schematic, principiul de rafinare a lampantului şi în fig. 1 schema prezentată de Edeleanu în şedinţa de la 30 noiembrie 1923, a Academiei Romîne, Secţiunea ştiinţifică.

Procedeul de rafinare al lui Edeleanu a fost perfecţionat chiar sub conducerea autorului, în cadrul Societăţii Edeleanu. Autorul procedeului şi societatea ce-i poartă numele au obţinut, începînd din 1907, un mare număr de brevete în toate ţările industriale din lume.

Procedeul este dezvoltat mai departe. În fig. 4, se prezintă o schemă principială pentru obţinerea din benzinele aromatice a unui benzen 99,5%, utilizînd o extracţie Edeleanu modificată. Benzina aromatică (BA) este solventată cu SO_2 lichid. Extractul conţine SO_2 + benzen

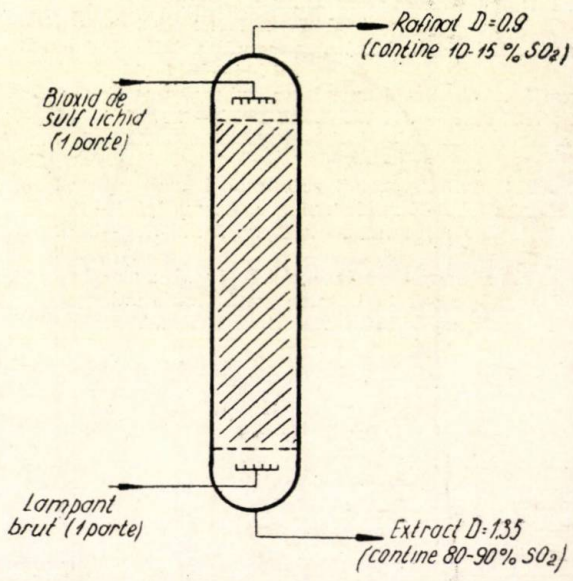


Fig. 2. Principiul de rafinare a lampantului cu bioxid de sulf lichid

+ mici cantităţi de benzină dezaromatizată (BDA). Aceasta nu poate fi separată de benzen prin distilare, motiv pentru care este înlocuit într-o a doua coloană de solventare cu motorină (M), uşor separabilă de benzen prin distilare.

* * *

Edeleanu şi-a închinat viaţa muncii de cercetare ştiinţifice şi tehnice. A publicat 77 de lucrări şi a obţinut — el şi societatea care-i poartă numele — 40 de brevete în ţară şi 17 în străinătate. Brevetul original al lui Edeleanu era un brevet inatacabil. Iată cauza pentru care autorul a fost pus după 1908 să vorbească posterităţii nu prin limbajul lucrărilor ştiinţifice cum a făcut pînă atunci, ci prin limbajul brevetelor. Edeleanu este unul dintre puţinii oameni de ştiinţă din trecut care a putut să se bucure pînă la un anumit punct de rezultatele materiale ale descoperirilor sale. Procedeul Edeleanu este aplicat actualmente în 81 de întreprinderi.

Începînd din 1907 pînă la sfîrşitul zilelor sale, a muncit în mod consecvent pentru necontenita ameliorare a procedeului său.

Unul dintre marile merite ale lui Edeleanu constă în aceea că el se numără printre primii oameni de ştiinţă din lume care au văzut în petrol una dintre principalele surse de materii prime ale industriei chimice. Încă în 1932, în

Fig. 3.

Fig. 3 bis

cuvîntarea rostită la Londra cu prilejul primirii medaliei „Redwood", Edeleanu vorbind despre procedeul său arată între altele că cele mai importante aplicări ale acestuia „sînt probleme de viitor, atunci cînd industria de rafinare a petrolului se va maturiza ca o industrie chimică de bază, tot așa după cum acum cîteva decenii industria gudronului și-a început evoluția în același sens" (The Petroleum Times, 8 octombrie 1932, p. 343).

Cinci ani mai tîrziu, în 1937, în salutul adresat Congresului mondial al petrolului de la Paris, Edeleanu întrevedea în mod clar viitorul petrochimiei, spunînd între altele : „...plin de încredere într-un viitor în care vom vedea din ce ce în ce mai mult industria chimică legată de industria noastră petroliferă prin posibilitățile nenumărate pe care le oferă..."

Indicațiile atît de prețioase ale dr. L. Edeleanu au putut fi traduse în viață abia acum,

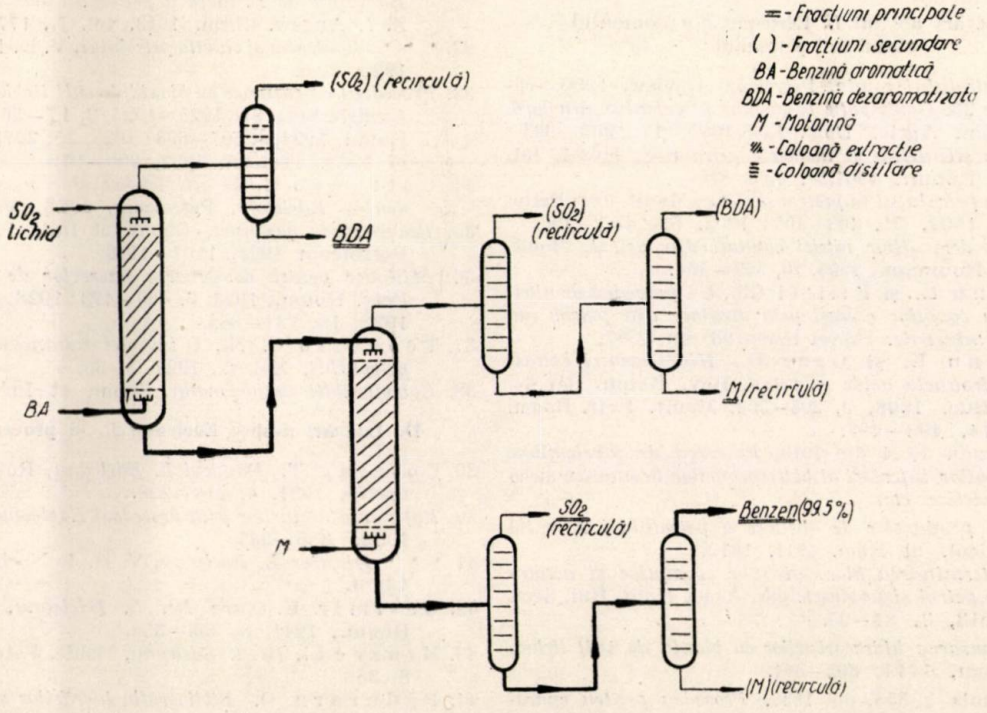


Fig. 4. Fabricarea benzenului din benzina aromatizată printr-un procedeu Edeleanu modificat

în anii democrației populare, cînd petrochimia devine din an în an una dintre ramurile importante ale industriei petrolului și chimiei.

Faima doctorului Edeleanu a mers crescînd. El nu este uitat nici astăzi și numele lui este cunoscut și apreciat în lumea întreagă de orice tehnician din industria petroliferă și chimică.

Bibliografie

A. Lucrări ale lui L. Edeleanu din domeniul chimiei pure și diverse

1. *Despre unele derivate ale acidului fenilmetacrilic și fenilizobutiric* (Teză de doctorat), Berlin 1887, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1888, 21, 522.
2. Edeleanu L. și Budișteanu, *O nouă metodă de preparare a acizilor nesaturați din seria aromatică*, Bul. Soc. Polit 1889, 5, 478–480.
3. *Cîteva date noi relative la acțiunea clorurii de sulf asupra anilinei*, Bul. Soc. Sc. Fizice Buc. 1892, 2, 49–50.
4. Edeleanu L. și Zaharia A. I., *Cîțiva derivați ai acidului cinamic*, Bul. Soc. Sc. Fizice Buc., 1894, 3/4, 80–86.
5. *Acțiunea cloralului asupra oxiacizilor în prezența acidului sulfuric*, Bul. Soc. Sc. Fizice Buc. 1895, 1/2, 13–15.
6. Edeleanu L. și Enescu, *Acțiunea nitrozodimetilanilinei asupra fenolilor trihalogenați*, Bul. Soc. Sc. Fizice Buc., 1895, 1/2, 15–19.
7. *Despre tiotriazoloni* (Notă prealabilă), Bul. Soc. Sc. Fizice Buc., 1896, 7, 114–117.
8. *Cercetări asupra gazelor obținute prin distilarea ligniților romînești. Cercetări asupra asfaltelor din țară.* Anuarul Inst. Geol. al Rom. 1908, 1909, 438–444.

B. Lucrări ale lui L. Edeleanu din domeniul chimizării petrolului

9. *Chimia petrolului romîn*, Petroleum Review, 1900, septembrie 23. *Contribuție la studiul petroleului din țară.* Bul. Min. Agric. Dom. 1889/1900, 12, 965–993.
10. *Cercetările științifice și industria petrolului*, Monit. Int. Petrol. Roum., 1901,34, 823–826.
11. *Tehnologia petrolului în prezent și viitor*, Monit. Int. Petrol Roum. 1902, 51, 403–405; 1902, 53, 487–490.
12. *Utilizarea derivaților nitrici obținuți din petrol*, Monit. Petrol. Roumain., 1905, 20, 562–564.
13. Edeleanu L. și Filitti Gh., *Un procedeu de nitrificare a corpilor extrași prin distilare din petrol sau uleiuri minerale.* Brevet romîn 93 din 1907.
14. Edeleanu L. și Gane G., *Hidrocarburi extrase din gudroanele acide de petrol*, Rev. Roum. des Sc. Appl. Buc. 1908, 9, 298–302, Monit. Petr. Roum. 1908, 14, 493–497.
15. Brevet romîn 1854 din 1910, *Procedeu de fabricațiune a omologilor inferiori ai hidrocarburilor aromatice mono și policiclice etc.*
16. *Disociația produselor de distilare a petrolului*, Anuarul Inst. Geol. al Rom. 1911, 1912.
17. *Despre determinarea hidrocarburilor aromatice și nesaturate din petrol și produsele sale*, Acad. Rom. Bul. Secț. Sci., 1913, 3, 84–95.
18. *Despre separarea hidrocarburilor cu bioxid de sulf lichid*, Petroleum, 1914, 862–864.
19. Brevet romîn 23558, din 1935, *Procedeu pentru epurațiunea de amestecuri de hidrocarburi cu îndepărtarea parafinei.*

C. Lucrări ale lui L. Edeleanu despre petrol

20. *Industria de petrol în Romînia*, Allg. Öster. Chem. u.Techn. Ztg. 1900, 21, 4–7 și 1900, 23, 3–4 și 1900, 24, 3–4.
21. *Fabricarea uleiurilor lubrifiante cu viscozitate mare*, Monit. Int. Petrol. Roum. 1901, 40, 1039–1040.
22. *Petrolul romînesc, compoziția și proprietățile sale fizice și tehnice*, Buc. 1907 (119 pagini).
23. *Compoziția elementară a petrolurilor romîne*, Monit. Petr. Roum. 1907, 24, 702–707.
24. *O nouă metodă de rafinarea petrolului.* Monit. Petr. Roum. 1908, 31, 1155–1156.
25. *Proprietățile petrolului romînesc.* Monit. Petr. Roum., 1909, 21, 752 – 756; 1909, 22, 796 – 798, 1909; 23, 824–829.
26. *Rafinarea petrolului prin bioxid de sulf lichid.* Rev. du Petrole. Rev. Roum. des Sc. Appl. Buc. 1909, 20, 481–483; Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engr., 1914, 2313–2318; Z. f. Angew. Chem. 1915, vol. II, 1923, 36, 500.
27. Edeleanu L. și Gane G., *Comparație din punct de vedere chimic între petrolul romînesc și petrolurile străine.* Anuarul Inst. Geol. al Rom. Buc. 1909, 454–460.
28. Edeleanu L., Many D. G., Pfeiffer G., Gane G., *Studii asupra lampantelor obținute din principalele țițeiuri romînești.* Anuarul Inst. Geol. al Rom. Buc., 1911, 412–421 și 422–432.
29. Edeleanu L. și Dulugea Silvia, *Determinarea viscozității uleiurilor de uns cu viscozimetrul Engler.* Anuarul Inst. Geol. al Rom. Buc. 1911, 485–489 și 490–505.
30. *Separarea hidrocarburilor aromatice și a produselor rășinoase din petrolul brut cu ajutorul acidului sulfuric* Anuarul Inst. Geol. al Rom. Buc. 1911, 506–510 și 511–517.
31. Engler G. și Ubbelohde L. *Despre procedeul Edeleanu de rafinare a petrolului cu bioxid de sulf.* Z. f. Angew. Chem. 1913, vol. I., 177–187.
32. * * * *Edeleanu și chimia petrolului*, V. D. I. Nachrichten, 1923, 916.
33. *Procedeul de rafinare cu bioxid de sulf lichid*, Acad. Rom. Analele Secț. Sci, 1925–1925, 2, 17–56; Monit. Petr. Roum. 1924, 8, 597–608; 1925, 25, 2071–2078. I. Inst. of Petr. Technol. 1932, 900–916.
34. Cattaneo G. *Aspecte tehnice și economice ale procedeului Edeleanu.* Petroleum, 1928, 36, 1634–1641.
35. *Recuperarea gazolinei*, Chimie et Ind., 1928, 429–440. Petroleum 1928, 1107–1116.
36. *Mijloace pentru conservarea rezervelor de petrol*, Monit. Petr. Roum., 1928, 6, 469–473; 1928, 8, 673–676 și 1928, 10, 884–885.
37. Teodosiu C. N., *O invenție românească în industria petrolului*, Natura, 1929, 3, 33.
38. *Combustibili antidetonanți*, Chimie et Ind., 1930, 572.

D. Lucrări despre Edeleanu L. și procedeul său

39. Coscing T. *Doctorul L. Edeleanu*, Rev. St. V. Adamachi, 1931, 4, 218–220.
40. *Rafinarea uleiurilor prin procedeul Edeleanu*, Petr. Times 1932, 385–387.
41 * * * *Director L. Edeleanu*, V. D. I. Nachrichten, 1932, 43, 4.
42. Casimir E. *Opera Dr. L. Edeleanu*, Monit. Petr. Roum., 1941, 8, 353–355.
43. Mrazec L., *Dr. L. Edeleanu*, Monit. Petr. Roum. 1941, 8, 353.
44. Păduraru O. *Bibliografia lucrărilor și brevetelor în limba engleză ale lui L. Edeleanu*, Anglo-roumanian bibliography Buc. 1946, 137–139.

DESPRE CINETICA ABSORBȚIEI ÎNTR-UN FILM DE LICHID CARE CURGE TURBULENT

E. Ruckenstein

Obiectul acestei note îl constituie atît stabilirea unei expresii pentru grosimea unui film de lichid care curge turbulent pe un perete vertical, cît și analiza mecanismului transportului de materie în lichid, la suprafața liberă.

Problema curgerii turbulente a unui film de lichid a fost analizată și de Levici [1]. La baza teoriei dezvoltate de acesta, stă ideea că suprafața liberă se comportă — într-o anumită măsură — ca o suprafață solidă. Lucrul acesta s-ar datora acțiunii de frînare a turbulenței, pe care o exercită — în vecinătatea suprafeței libere — tensiunea superficială, acțiune de frînare atît de puternică, încît viscozitatea cinematică de turbulență ε este nulă la suprafața liberă (și deci mică în vecinătatea ei). Chiar dacă tensiunea superficială are o acțiune de frînare, presupunerea că ea este atît de puternică încît $\varepsilon = 0$ la suprafața liberă, ni se pare arbitrară. Punctul de vedere a lui Levici a fost analizat de către Kișinevsky [2], care critică îndeosebi faptul că Levici se folosește, în legătură cu transportul de materie, de un punct de vedere propriu teoriei filmului.

Observații suplimentare au fost făcute de Kafarov [3], care atrage atenția asupra cazului (nediscutat în [1] și [2]), în care frecarea dintre faza gazoasă (sau vapori) care schimbă materie cu filmul lichid, este extrem de mare. Nu este scopul acestei note să analizeze obiecțiile aduse în [2] și [3] lucrării lui Levici. Lucrarea noastră pornește de la faptul experimental, constatat de Brötz [4], că coeficientul de difuziune turbulentă (în condițiile în care frecarea dintre fazele care schimbă materie între ele este neglijabilă) este diferit de zero (chiar mare) la suprafața liberă, rezultat în totală contrazicere cu teoria lui Levici.

Expresia grosimii filmului

Să considerăm un perete vertical, pe care curge turbulent un film de lichid. Ecuația de mișcare a acestui film este:

$$g + \frac{d}{dy}(\nu + \varepsilon)\frac{du}{dy} = 0, \qquad (1)$$

în care g este accelerația pămîntească;
y — distanța la perete;
u — componenta vitezei după direcția curgerii;
ν — viscozitatea cinematică și
ε — viscozitatea cinematică de turbulență.

Viscozitatea cinematică de turbulență depinde de distanța la perete (y), de distanța la suprafața liberă ($\delta - y$), de viteza medie (u_m) și de viscozitatea cinematică (ν). Considerente dimensionale permit să scriem:

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = F\left(\frac{u_m y}{\nu}, \frac{y}{\delta}\right). \qquad (2)$$

La distanțe nu prea mici de perete și numere Reynolds suficient de mari, forțele de frecare pot fi neglijate în comparație cu cele de inerție și, deci, se poate considera că ε nu mai depinde de ν. Deoarece — în acest caz — $\nu F\left(\frac{u_m y}{\nu}, \frac{y}{\delta}\right)$ nu depinde de ν, rezultă că:

$$F = \frac{u_m y}{\nu} F_1\left(\frac{y}{\delta}\right). \qquad (3)$$

Pentru că nu avem posibilitatea să determinăm funcțiunea $F_1\left(\frac{y}{\delta}\right)$, ne vom situa, pentru determinarea unei expresii pentru grosimea δ a filmului, în două cazuri cu caracter extrem. În primul dintre ele, vom considera $F_1\left(\frac{y}{\delta}\right) =$ = constant; în al doilea caz, vom considera că F_1 variază atît de puternic, încît ε este practic constant în cea mai mare parte din grosimea δ a filmului de lichid.

Prima dintre presupunerile privind funcțiunea F_1 ne-a fost sugerată de bine-cunoscuta expresie $\varepsilon \sim y$ din cazul curgerii printr-o conductă, expresie care conduce la legea logaritmică de distribuție a vitezelor. Ca și în cazul unei conducte, această expresie este probabil valabilă în vecinătatea peretelui (și nu în imediata vecinătate a peretelui). Folosirea primei presupuneri implică, deci, extinderea expresiei lui ε din vecinătatea peretelui pe întreaga grosime a filmului, în timp ce folosirea celei de-a doua presupuneri implică extinderea unei expresii valabile în apropierea suprafeței libere pe întreaga grosime a filmului. Avem, deci, două cazuri cu caracter extrem.

În primul caz avem:

$$\varepsilon = \alpha u_m y, \qquad (4)$$

iar în al doilea caz avem

$$\varepsilon = \alpha_1 u_m \delta, \qquad (5)$$

α și α_1 fiind constante.

Aceste expresii nu sînt, în nici un caz, valabile în imediata vecinătate a peretelui, regiune în

care viscozitatea are o influenţă importantă. Cum regiunea din imediata vecinătate a peretelui nu contribuie în mod apreciabil la valoarea debitului, extrapolarea lor şi pentru regiunea din imediata vecinătate a peretelui nu poate introduce o eroare apreciabilă. Introducînd expresia (4) în ecuaţia (1), se obţine:

$$g + \frac{d}{dy}(\nu + \alpha u_m y)\frac{du}{dy} = 0. \qquad (6)$$

Condiţiile la limită

$u = 0$ pentru $y = 0$ şi

$$\frac{du}{dy} = 0 \text{ pentru } y = \delta, \qquad (7)$$

împreună cu ecuaţia (6), permit să obţinem următoarea expresie pentru distribuţia vitezelor:

$$u = \left(\frac{g\delta}{\alpha u_m} + \frac{g\nu}{\alpha^2 u_m^2}\right)\ln\left(1 + \frac{\alpha u_m y}{\nu}\right) - \frac{gy}{\alpha u_m}. \qquad (8)$$

Deoarece debitul volumetric Γ pe unitatea de lărgime de placă este dat de expresia:

$$\Gamma = \int_0^\delta u dy, \qquad (9)$$

rezultă că:

$$\Gamma = \left(\frac{g\delta^2}{\alpha u_m} + \frac{2g\delta\nu}{\alpha^2 u_m^2} + \frac{g\nu^2}{\alpha^3 u_m^3}\right)\ln\left(1 + \frac{\alpha u_m \delta}{\nu}\right) - \frac{3}{2}\frac{g}{\alpha}\frac{\delta^2}{u_m} - \frac{g\nu\delta}{\alpha^2 u_m^2}. \qquad (10)$$

Expresia (10) poate fi scrisă şi sub forma:

$$\Gamma = \frac{g\delta^2}{\alpha u_m}\left\{\left(1 + \frac{\nu}{\alpha\delta u_m}\right)^2 \ln\left(1 + \frac{\alpha u_m \delta}{\nu}\right) - \frac{3}{2} - \frac{\nu}{\alpha u_m \delta}\right\}. \qquad (11)$$

La numere Reynolds suficient de mari

$$\frac{\nu}{\alpha\delta u_m} \ll 1$$

şi expresia (11) devine:

$$\Gamma = \frac{g\delta^2}{\alpha u_m}\left\{\ln\left(1 + \frac{\alpha u_m \delta}{\nu}\right) - \frac{3}{2}\right\}. \qquad (12)$$

Deoarece $\Gamma = u_m \delta$, ecuaţia (12) conduce la următoarea expresie pentru δ:

$$\delta = \alpha^{1/3}\,\Gamma^{2/3} g^{-1/3}\left[\ln\left(1 + \frac{\alpha\Gamma}{\nu}\right) - \frac{3}{2}\right]^{-1/3}. \qquad (13)$$

Această expresie este în concordanţă satisfăcătoare cu formula empirică a lui Brötz:

$$\delta = 0{,}172\ \Gamma^{2/3} g^{-1/3}, \quad *) \qquad (14)$$

deoarece factorul

$$\left[\ln\left(1 + \frac{\alpha\Gamma}{\nu}\right) - \frac{3}{2}\right]^{-1/3},$$

variază lent cu numărul lui Reynolds. Brötz afirmă că formula (14) este valabilă dacă $Re \equiv \equiv \frac{\Gamma}{\nu} > 590$. Există însă o controversă în legătură cu acest lucru. În [5] se menţionează, de exemplu, că Dukler şi Bergelin [7] afirmă că expresia grosimii filmului din cazul curgerii laminare

$$\delta = \left(\frac{3\Gamma\nu}{g}\right)^{1/3}, \qquad (14\,b)$$

este valabilă pînă la $\frac{\Gamma}{\nu} = 250$, în timp ce Jackson [8] consideră expresia (14 b) valabilă pînă la $\frac{\Gamma}{\nu} = 1\,000$. Lucrările [7] şi [8] nu mi-au fost accesibile.

Dacă folosim pentru ε expresia (5), se obţine ecuaţia diferenţială:

$$g + \frac{d}{dy}(\nu + \alpha_1 u_m \delta)\frac{du}{dy} = 0. \qquad (15)$$

Ecuaţia (15), împreună cu condiţiile la limită (7), conduce la:

$$u = \frac{g}{\nu + \alpha_1 u_m \delta}\left(\delta y - \frac{y^2}{2}\right). \qquad (16)$$

Această distribuţie de viteze permite să scriem:

$$\Gamma = \frac{g\delta^3}{3(\nu + \alpha_1 u_m \delta)}. \qquad (17)$$

Pentru numere Reynolds suficient de mari

$$\nu \ll \alpha_1 u_m \delta$$

şi ecuaţia (17) devine:

$$\delta = (3\alpha_1)^{1/3}\,\Gamma^{2/3} g^{-1/3}. \qquad (18)$$

Această expresie coincide cu expresia empirică a lui Brötz. Ecuaţia (18) nu este însă valabilă de la $\frac{\Gamma}{\nu} = 590$, deoarece comparînd-o cu (14) rezultă că $\alpha_1 = 1{,}72 \cdot 10^{-3}$ şi, deci, pentru $Re = 590$ (valoare de la care Brötz consideră valabilă expresia (14)) $\alpha_1 u_m \delta \approx \nu$ şi condiţia $\nu \ll \alpha_1 u_m \delta$ nu este indeplinită.

---

*) În lucrarea lui Kramers şi Kreyger [5], se menţionează că o expresie similară celeia propuse de Brötz a fost dată şi de Kamei şi Oishi, într-o lucrare [6] care nu mi-a fost accesibilă.

Remarcăm că expresia (14) poate fi stabilită pînă la un factor constant, din considerente pur dimensionale. Grosimea δ a filmului de lichid poate depinde de debitul volumetric pe unitatea de lărgime de placă, de accelerația pămîntească g și de viscozitatea cinematică ν. Analiza dimensională permite să scriem :

$$\delta g^{1/3} \nu^{-2/3} = f\left(\frac{\Gamma}{\nu}\right). \qquad (19)$$

Pentru numere Reynolds suficient de mari, influența viscozității asupra valorii lui δ este puțin importantă ; cu alte cuvinte, $\nu^{2/3} f\left(\frac{\Gamma}{\nu}\right)$ este practic independent de ν. Singura funcțiune f care îndeplinește această condiție este :

$$f\left(\frac{\Gamma}{\nu}\right) \sim \left(\frac{\Gamma}{\nu}\right)^{2/3}, \qquad (20)$$

de unde se obține pînă la un factor constant expresia (14).

Factorului constant, care rezultă din considerente dimenionale, i se poate da o anumită semnificație fizică numai prin comparare cu expresia (18).

Transportul de materie

Din cele de mai sus, rezultă că viscozitatea cinematică de turbulență are, la suprafața liberă la numere Reynolds suficient de mari, expresia :

$$\varepsilon \sim u_m \delta = \Gamma.$$

Dacă considerăm coeficientul de difuziune turbulentă ε' proporțional cu viscozitatea cinematică de turbulență, atunci

$$\varepsilon' = \alpha' u_m y \qquad (21)$$

sau

$$\varepsilon' = \alpha_1' u_m \delta, \qquad (22)$$

după cum considerăm ε dat de ecuația (4) sau de ecuația (5). În primul caz, este valabilă ecuația de transport de materie :

$$u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y}(D + \alpha' u_m y) \frac{\partial c}{\partial y}, \qquad (23)$$

iar în al doilea, ecuația :

$$u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y}(D + \alpha_1' u_m \delta) \frac{\partial c}{\partial y}, \qquad (24)$$

c fiind concentrația molară a componentului absorbit ;

x — distanța la locul de intrare a lichidului și

D — coeficientul de difuziune.

După cum am menționat anterior, expresiile (21) și (22) sînt sigur nevalabile în imediata vecinătate a peretelui. De altfel, expresia (22) nu face nici măcar ca ε' să se anuleze pentru $y = 0$. Cum ne interesează transportul de materie la suprafața liberă, regiunea din imediata vecinătate a peretelui nu poate afecta în mod apreciabil rezultatul.

O altă simplificare a problemei poate fi obținută dacă se introduce, în ecuațiile (23) și (24), în locul vitezei u, care este funcție de y, viteza la suprafața liberă, sau chiar viteza medie u_m(care are o valoare apropiată de viteza la suprafața liberă). Această simplificare nu introduce o eroare dacă adîncimea de pătrundere prin difuziune este mai mică decît grosimea regiunii în care viteza nu este prea diferită de viteza la suprafața liberă. În cazul pe care-l analizăm (cazul curgerii turbulente), viteza nu este prea diferită de viteza la suprafața liberă pe o mare parte din grosimea filmului de lichid.

Din cele două ecuații scrise mai sus, vom folosi, în prezenta notă, pentru numere Reynolds suficient de mari, ecuația

$$u_m \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y}(D + \alpha_1' u_m \delta) \frac{\partial c}{\partial y}, \qquad (24')$$

deoarece expresia (5) pentru ε conduce la o expresie pentru grosimea filmului de lichid care, pentru numere Reynolds suficient de mari, nu este în contradicție cu experiența.

Această ecuație nu se deosebește de ecuația folosită și de autor [9] în cazul curgerii laminare, decît prin faptul că, în locul mărimii constante D, apare mărimea constantă :

$$D_T = D + \alpha_1' u_m \delta. \qquad (25)$$

Pentru numărul de moli N transportați pe unitatea de suprafață, în unitatea de timp, la suprafața liberă, putem folosi expresiile aproximative din [9], înlocuind în ele pe D cu D_T. Prin urmare,

$$N = \sqrt{\frac{D_T u_m}{\pi x}}(c_i - c_0) \quad \text{dacă } 2{,}8\sqrt{\frac{x D_T}{u_m}} \leqslant \delta \qquad (26a)$$

și

$$N = 3{,}63 \frac{D_T}{\delta}(c_i - c_m) \quad \text{dacă } 2{,}8\sqrt{\frac{x D_T}{u_m}} > \delta, \qquad (26b)$$

c_i fiind concentrația molară la interfață a componentului absorbit ;

c_0 — concentrația componentului absorbit pentru $x = 0$;

c_m — concentrația medie de amestec.

În lucrarea citată a lui B r ö t z, se obține — în mod empiric — pe baza unor experiențe efectuate pentru $140 < Re < 470$,

$$D_T = \frac{1}{300} D\, Re. \qquad (27).$$

Pentru numere Reynolds suficient de mari, ecuația (25) conduce la :

$$D_T = \alpha_1' u_m \delta \sim Re. \qquad (25')$$

În aceste condiții, expresia (25) conduce la o aceeași dependență de numărul lui Reynolds cu expresia (27). Pe cînd însă în (27) D_T este proporțional cu coeficientul de difuziune moleculară D, în expresia (25′) nu apare o asemenea proporționalitate.

O explicație cel puțin calitativă a acestui lucru poate fi dată folosind teoria reînlocuirii continue a suprafeței de contact [10], [11] și [12]*). În conformitate cu această teorie, datorită turbulenței, lichidul de la interfață este mereu înlocuit cu alte „particule" de lichid, care după ce rămîn un timp scurt Δ la suprafața de contact între faze, „se dizolvă" în masa de lichid. Danckwerts [11] consideră că, în timpul în care „particula" de lichid se găsește la interfață, numărul de moli absorbiți pe unitatea de suprafață în unitatea de timp este dat de expresia :

$$N = \sqrt{\frac{D}{\pi\theta}}\,(c_i - c_m), \qquad (28)$$

în care :

D este coeficientul de difuziune moleculară ;
c_m — concentrația medie și
θ — timpul măsurat din momentul în care „particula" de fluid a ajuns la suprafața liberă.

Această expresie este valabilă, în anumite condiții, în cazul difuziunii nestaționare într-un strat fix de lichid de grosime infinită și poate fi folosită în cazul unei grosimi finite, dacă adîncimea de pătrundere prin difuziune este mai mică decît acea grosime. O masă de lichid neturbulentă, în deplasare, la a cărei interfață este menținută o concentrație constantă, se poate considera că este în condiții asemănătoare. Coeficientul cvasilocal de transport de materie se poate obține prin mediere pe intervalul de timp Δ de rămînere la interfață**),

$$k_L = \frac{1}{\Delta}\int_0^{\Delta}\left(\frac{D}{\pi\theta}\right)^{1/2} d\theta = \left(\frac{4D}{\pi\Delta}\right)^{1/2}. \qquad (29)$$

*) Această teorie a sugerat autorului ideea unui nou mecanism pentru schimbul turbulent de materie cu o frontieră solidă, mecanism folosit în [13] în legătură cu cinetica dizolvării. Un model de reînoire diferit de cel din [13] a fost propus de autor în [14]. Într-o lucrare încă nepublicată folosim modelele propuse în [13] și [14] la rezolvarea unor probleme privind cataliza heterogenă. Spre deosebire de lucrarea lui Danckwerts [11] în care se obține, în cazul unei suprafețe lichide, pentru coeficientul de transport de materie doar $k_L \sim D^{1/2}$, metoda dezvoltată de autor permite obținerea unui rezultat complet pentru curentul de difuziune la o suprafață solidă.

**) Coeficientul de transport de materie k_L este folosit în ecuația $\frac{d\Gamma c_m}{dx} = k_L\,(c_i - c_m)$. El poat fi folosit într-o astfel de ecuație dacă are cel puțin caracter cvasilocal, deci dacă este definit ca o valoare medie pe un interval destul de mic. Menționăm de asemenea că singurul rezultat obținut de Danckwerts este $k_L \sim D^{1/2}$.

Acest coeficient de transport de materie are caracter cvasilocal numai dacă $u_m \Delta$ este suficient de mic.

Pentru Δ, considerente dimensionale ne permit să scriem :

$$\frac{\Delta\, u_m}{\delta} = \varphi\left(\frac{\Gamma}{\nu}\right). \qquad (30)$$

La numere Reynolds suficient de mari, influența viscozității asupra lui Δ este puțin importantă și obținem :

$$\Delta \sim \frac{\delta}{u_m} \equiv \frac{\delta^2}{\Gamma} \sim \Gamma^{1/3}\, g^{-2/3}. \qquad (31)$$

Danckwerts presupune, de fapt, că, „particulele de lichid" venite la interfață nu au o structură turbulentă, presupunere probabil valabilă la numere Reynolds suficient de mici. La numere Reynolds mari „particulele de lichid" venite la interfață au ele însele o structură turbulentă. Considerente dimensionale duc la concluzia că D din expresia (29) trebuie înlocuit, în acest caz, cu $D_T = D + \alpha_1' u_m \delta \approx \alpha_1' u_m \delta$. Folosind și expresia (31) — valabilă, după cum am subliniat, la numere Reynolds mari —, obținem :

$$k_L \sim \nu_m = \frac{\Gamma}{\delta} \sim g^{1/3}\,\Gamma^{1/3}, \qquad (32)$$

rezultat care coincide cu cel dat de expresia (26b).

Prin urmare, cazul analizat în prezenta lucrare are un caracter extrem și rezultatele obținute ar putea fi valabile la numere Reynolds suficient de mari (în timp ce rezultatul lui B r ö t z este valabil pentru numere Reynolds suficient de mici).

Absorbție însoțită de reacție chimică

În acest caz, apare uneori un efect turbulent datorit reacției chimice. Într-adevăr, dacă

$$kcn$$

este expresia vitezei de reacție, în care :

k este constanta de viteză de reacție ;
c — concentrația instantanee a componentului absorbit și
n — concentrația instantanee a componentului activ din absorbant,

prin descompunerea mărimilor c și n în valori medii $\bar{c}$ și $\bar{n}$ și fluctuații c', n'*)

$$c = \bar{c} + c', \quad n = \bar{n} + n' \qquad (33)$$

și prin mediere, se obține :

$$k \cdot \bar{c} \cdot \bar{n} + k \cdot \overline{c' \cdot n'}. \qquad (34)$$

*) În paragrafele anterioare, valorile medii au fost notate fără bară, notație rezervată aici mărimilor instantanee.

În cazul unei reacții bimoleculare, trebuie să introducem în ecuațiile de transport de materie și termenii (34). Termenul $\overline{kc'\ n'}$ reprezintă un efect turbulent. Cum fluctuațiile c' și n' sînt mici în comparație cu c și n, acest efect turbulent este însă neglijabil.

Dacă folosim pentru ε' expresia (22), toate rezultatele stabilite în cazul laminar pot fi extinse la cazul turbulent prin înlocuirea lui D prin D_T (dacă și în cazul laminar s-a înlocuit viteza u prin u_c sau u_m).

Institutul Politehnic București.

Primit în redacție la 21. VI 1957.

Bibliografie

1. Levici G. V., *Fizicohimiceskaia ghidrodinamica*, *Isdatelstvo* Acad. Nauc S.S.S.R., Moscova, 1952, p. 521.
2. Kișinevsky M. H., *Jurnal Pric. Himii*, t. XXVIII, p. 1927, 1955.
3. Kafarov V. V., *Jurnal Pric. Himii*, t. XXIX, 1956.
4. Brötz W., *Chem. Ing. Technik*, t. 26, p. 470, 1954.
5. Kramers H. și Kreyger P. J., *Chem. Eng. Sci.* t. 6, p. 42, 1956.
6. Kamei S. și Oishi I., *Memoirs of the Faculty of Eng.* Kyoto Univ., t. 17, p. 277, 1955.
7. Duhler A. E. și Bergelin O. P., *Chem. Eng. Prog.* t. 48, p. 557, 1952.
8. Jackson M. L., A I. Ch. E. J. t. 1, p. 231, 1955.
9. Ruckenstein E., *Comunicările Acad. R.P.R.*, t.6 nr. 3, 1956.
10. Kișinevsky M. H. și Pamfilov A. V., *Jurnal Pric. Himii*, t. XXII, p. 1163, 1949.
11. Danckwerts P. V., *Ind. Eng. Chem.* t. 43, p. 1460, 1951.
12. Ruckenstein E., *Procese bazate pe difuziune*, articol în Manualul Ing. Chimist, Ed. Tehnică, București, t. IV, 1954 (manu crisul a fost depus la coordonator la 31 august 1950).
13. Ruckenstein E., *Rev. de Chimie*, nr. 12, 1957.
14. Ruckenstein E., *Chem. Eng. Science.* (sub tipar).

SILICIUL, MATERIE PRIMĂ PENTRU SEMICONDUCTOARE

Ing. V. Bărcănescu și chim. Hermine Minasian

Semiconductoarele constituie astăzi una dintre problemele care preocupă un număr din ce în ce mai mare de cercetători din domenii diferite. Complexitatea problemei a arătat din nou că numai o colaborare cît mai strînsă între diferitele specialități poate duce, în mod sigur, la cuceriri de noi adevăruri în știință.

În domeniul semiconductoarelor, fizicienii, electrotehnicienii și chimiștii și-au dat mîna.

Rolul chimiștilor este important și greu. Obținerea materialelor necesare producerii semiconductoarelor întîmpină o serie de greutăți, în care chimiștii trebuie să facă apel la aparatură și operații foarte delicate.

Pornind de la cunoașterea amănunțită a structurii metalelor, în care electronii de valență se consideră colectivizați și liberi în interiorul cristalelor, se știe că conductibilitatea electrică se datorește mișcării acestor electroni sub acțiunea unui cîmp electric. În această mișcare, energia electronilor este modificată prin trecerea lor pe diferite nivele energetice.

În considerațiile pe care le facem, trebuie să se țină seama de interacțiunea electronilor [32, 33, 34, 35, 36, 37, 38].

În cazul acesta, energia electronilor nu este determinată numai de starea fiecăruia în parte, ci de ansamblul atomilor din rețea. Conform teoriei moderne a solizilor, în care se cunoaște că într-un corp solid nu pot exista mai mult de doi electroni cu spinuri opuse care să aibă același nivel energetic, se poate deduce că numărul nivelelor energetice posibile ale ansamblului electronilor de valență într-un corp solid de 0°K este egal cu produsul dintre numărul de atomi din corpul solid și numărul electronilor de valență dintr-un atom. Deci, energia tuturor electronilor de valență va fi cuprinsă într-un spectru discret.

La zero absolut, electronii posedă energiile minime ocupînd zona numită „de valență". Alte nivele mai înalte de energie, la această temperatură, sînt libere, formînd zona de „conductibilitate". Pentru metale, aceste două zone pot să se suprapună într-un anumit interval.

Apare firesc ca mărirea temperaturii să dea, în urma mișcării termice, posibilitatea trecerii unui număr mai mare sau mai mic de electroni din zona de valență în zona de conductibilitate.

La stabilirea unui echilibru dinamic, numărul electronilor trecuți dintr-o zonă în alta este constant, rămînînd un număr corespunzător de nivele libere în zona de valență. Un cîmp electric exterior poate imprima acestei mișcări permanente o direcție anumită, ceea ce duce la concluzia că, în cazul unui metal, electronii din zona liberă sînt purtători de sarcină.

Conductibilitatea metalelor se datorește, deci, în primul rînd mișcării acestor electroni („conductibilitate electronică"). În al doilea rînd, în zona de valență se constată o trecere a eletronilor atomilor învecinați în aceste locuri libere. Rezultă prin aceasta, o deplasare a sarcinilor pozitive între atomi, datorită faptului că plecarea unui electron din zona de valență aduce firesc o „ionizare" a atomului respectiv. Acest al doilea fel de conductibilitate, datorit deplasării sarcinilor pozitive (golurile de electroni) se numește „conductibilitate lacunară".

Conductibilitatea metalelor se datorește, în general, suprapunerii celor două feluri de conductibilitate, în unele predominînd caracterul „electronic" (Cu, Ag, Au etc.) iar în altele caracterul „lacunar" (Mo, Zn).

În cazul dielectricilor și al semiconductoarelor, diagramele energetice ale electronilor diferă, deoarece energia de legătură a electronilor este mult mai mare decît la metale, unde trecerea în zona de conductibilitate se face mai ușor. Pentru ca un electron de valență să treacă de pe nivelul energetic cel mai înalt al zonei de valență pe nivelul cel mai coborît al zonei de conductibilitate, el necesită o energie de 10 eV la dielectrici și de 1 eV la semiconductoare. Această deosebire se marchează în diagramă printr-o zonă numită „interzisă", adică o zonă lipsită de nivele energetice pentru electroni.

Dîndu-se energie din afară într-o formă oarecare, un dielectric poate deveni un semiconductor. Cîțiva electroni legați pot fi „smulși" la temperaturi înalte, de exemplu, și astfel un dielectric poate deveni un „semiconductor intrinsec".

Substanțele foarte pure, consitituind o rețea cristalină, au în general o conductibilitate foarte redusă. O asemenea substanță pură nu se comportă ca semiconductor decît la temperaturi înalte sau sub acțiunea unei radiații puternice de înaltă frecvență.

În practică, foarte puține substanțe, între care siliciul și germaniul oferă posibilitatea de a constitui ceea ce se cheamă „semiconductoare în stare pură" sau „intrinsece".

Siliciul, germaniul, ca — de altfel — și anumite forme de diamant (natural), sînt studiați și pot fi întrebuințați ca semiconductoare cu impurități.

Rolul impurităților este acela de a crea în masa unui cristal, o serie de nivele energetice, care să ocupe locul liber

din zona interzisă, uşurînd în felul acesta trecerea electronilor între cele două zone. Aceasta se arată schematic în fig. 1 şi 2.

În reţeaua tetraedrică a cristalelor de siliciu, introducerea unei impurităţi şi rolul ei se pot prezenta conform fig. 3 şi 4.

Figura 3 reprezintă reţeaua siliciului, în care un atom este înlocuit cu As (impuritate). Existînd un electron în plus pe

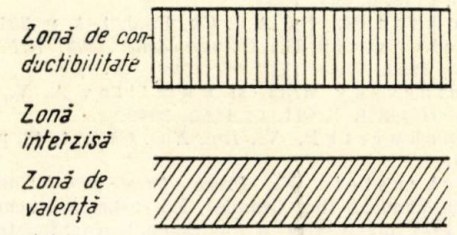


Fig. 1 Material pur

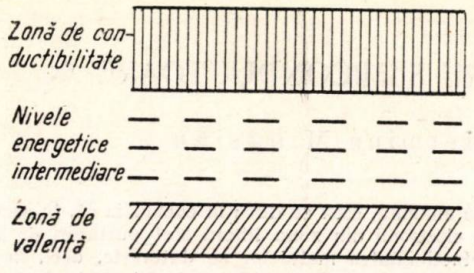


Fig. 2 Material impur

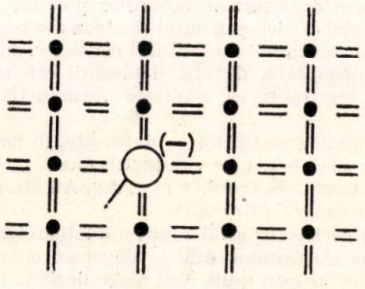


Fig. 3 Impurităţi „donoare"

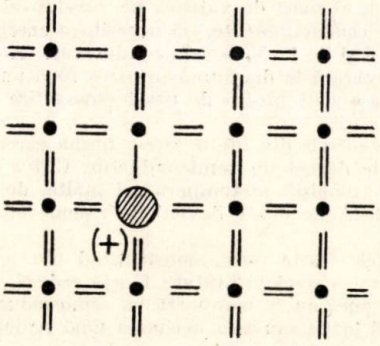


Fig. 4 Impurităţi „acceptoare"

ultima orbită, acesta devine, datorită vibraţiilor termice, un electron liber, iar acest fel de impuritate (grupa V — As, P, Sb) constituie o impuritate „donoare". Semiconductorul, în acest caz, este un semiconductor de „tip N".

În fig. 4, se observă ca impuritate un atom din grupa III (exemplu : borul, aluminiul). Acesta manifestă, datorită faptului că nu poate satisface cele patru legături tetraedrice, o sarcină pozitivă constituind o impuritate „acceptoare". Semiconductorul — astfel format — se numeşte de „tip P".

Prezentînd schematic, pe o diagramă a nivelelor energetice, cele de mai sus, lucrurile vor apărea după cum urmează :

1. La impurităţile donoare, energia electronilor de valenţă fiind puţin mai mică decît energia corespunzătoare limitei inferioare a zonei de conductibilitate a semiconductorului,

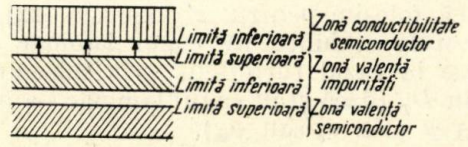


Fig. 5

aceşti electroni vor putea trece uşor în zona de conductibilitate a semiconductorului (fig. 5).

2. La impurităţile acceptoare, energia electronilor de valenţă fiind ceva mai mare decît energia corespunzătoare limitei superioare a zonei de valenţă a semiconductorului, electronii de valenţă ai semiconductoarelor vor trece uşor în zona de valenţă a impurităţilor, creîndu-se astfel lacune şi, deci, o conductibilitate lacunară. Schemele modului de creare a celor două feluri de conductibilitate sînt cele din fig. 5 şi 6.

După cum se vede, impurităţile în semiconductoare intrinsece pot imprima o conductibilitate de un anumit tip. Această conductibilitate poate fi variată în limite foarte largi, după

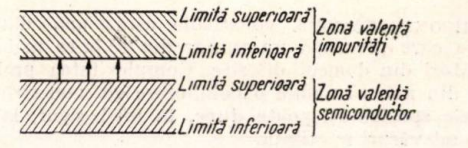


Fig. 6

calitatea şi după felul impurităţii. Există şi elemente de impurificare, fără influenţă directă asupra conductibilităţii, dar este preferabil ca acestea să lipsească, ele putînd da naştere la diferite imperfecţiuni de structură.

Întrebuinţarea materialelor semiconductoare pentru executarea diodelor sau a transistoarelor (triodelor) se bazează pe fenomenele care au loc la contactele dintre metal şi semiconductor sau dintre două semiconductoare de tipuri diferite. După ultimele teorii, contactul metal-semiconductor este, de fapt, tot un contact între semiconductoare de diferite tipuri. Se ştie că, în regiunea de contact dintre cele două corpuri, se formează un strat dublu de sarcini electrice, purtînd numele de strat de baraj. Grosimea unui strat de baraj într-o joncţiune P—N nu este mai mare decît 10^{-5} mm. Aceste straturi de baraj au o rezistivitate mărită, spre deosebire de straturile de antebaraj, care se formează în anumite condiţii. Straturile de baraj prezintă importante proprietăţi diferite ale rezistenţei pentru două sensuri diferite (sens de trecere, sens de baraj).

Din cele expuse pînă aici, rezultă, că în domeniul semiconductoarelor cu siliciu, chimiştii au rolul de a putea pune la dispoziţia fizicienilor şi a electricienilor metode de obţinere a unui siliciu corespunzător fabricării diodelor şi tranzistoarelor.

Privită în ansamblu, această chestiune prezintă mai multe posibilităţi :

Se ştie că siliciul poate servi la obţinerea :

a) diodelor cu vîrf ;
b) diodelor cu joncţiune ;
c) transistoarelor cu vîrf ;
d) transistoarelor cu joncţiune.

Ca material de plecare în fabricaţie, poate servi, în primul rînd, siliciul foarte pur (P sau N), adică cu un conţinut maxim de impurităţi de circa 10^{-6}. În acest siliciu, se vor putea difuza, prin metode speciale, impurităţile corespunzătoare, avînd în vedere că, în cazul diodelor şi al transistoarelor cu joncţiuni (de tip P—N—P sau N—P—N), zonele de conductibilitate P alternează cu cele N.

În același timp, se poate încerca o fabricație de diode cu vîrf, pornindu-se direct de la un siliciu de tip N sau P, cu un conținut mai ridicat într-un element donor sau într-unul acceptor. Aceasta înseamnă că chimiștii trebuie să încerce și alternativa de a prepara direct un siliciu „impurificat" însă fie în limita și numai cu elementul dorit, fie cu elemente a căror îndepărtare să poată fi făcută prin procesul de topire zonală, adică cu elemente al căror coeficient de repartiție (faza solidă/faza lichidă) să permită purificarea.

Limita conținutului elementelor de „impurificare" este legată de conductibilitatea maximă admisă, ea trebuind să rămînă sub concentrația la care semiconductorul începe să manifeste proprietăți de conductibilitate metalică.

În funcție de concentrația electronilor liberi, de diferența potențialelor de contact, de sarcinile superficiale ale mediilor în contact, de drumul liber mijlociu, se poate calcula limita maximă de concentrație a impurităților, care pot avea — în anumite limite — unele variații.

Primele lucrări executate în domeniul preparării siliciului au fost făcute de către Institutul de Fizică al Academiei R.P.R. Ulterior, problema s-a pus și în Institutul de Cercetări Electrotehnice (I.C.E.T.).

Atenția acordată în prezent lucrărilor în domeniul semiconductoarelor este normală, datorită multiplelor aplicații posibile. Astfel, semiconductoarele pot fi întrebuințate la:

a) redresarea curentului alternativ;
b) amplificarea oscilațiilor de frecvență înaltă;
c) generarea undelor electromagnetice;
d) reglarea curentului și a tensiunii;
e) protejarea liniilor electrice de înaltă tensiune, de supratensiuni și de descărcări atmosferice;
f) diferite probleme de telecomandă și de automatizare;
g) măsurarea temperaturii și a intensității luminoase;
h) semnalarea, de la mari depărtări a prezenței unui obiect radiant;
i) transformarea energiei termice în energie electrică:
j) producerea frigului sau a căldurii;
l) transformarea energiei sonore în energie electrică și invers;
m) producerea de electroni (surse).

Dintre aplicațiile moderne se cunosc: aparate de radiorecepție format liliputan, aparate de dimensiuni reduse de emisie, aparate de televiziune portative, baterii solare, baterii atomice, frigidere termoelectrice (efect Peltier), microrezistențe cu semiconductoare, generatoare de alimentare radio cu lămpi de petrol (lampant) etc.

OBȚINEREA SILICIULUI PENTRU SEMICONDUCTOARE

Căile de obținere a siliciului pentru semiconductoare sînt:

A. Metoda reducerii tetraclorurii de siliciu cu hidrogen, prin depunerea siliciului pe fir metalic.
B. Metoda disocierii tetraiodurii de siliciu pe fir metalic.
C. Metoda disocierii termice a monosilanului (SiH_4).
D. Metoda de reducere a silicei cu aluminiu sau magneziu, care să ducă la un produs mai puțin pur, dar cu posibilități de purificare înaintată, elementul principal de impurificare putînd rămîne în anumite limite.
E. Metoda reducerii tetraclorurii de siliciu cu zinc în fază de vapori sau în fază lichidă:
a) la presiune atmosferică, fără hidrogen;
b) sub presiuni parțiale cu hidrogen ca gaz purtător.

Toate metodele enumerate se completează, în tehnologia semiconductoarelor, cu purificarea „ultimă" *prin topire zonală*.

În cursul anului 1956, în cadul Institutului de Cercetări Electrotehnice, am pus la punct — în laborator — metodele de la pct. D și E.

A. Metoda de obținere a siliciului pur prin reducerea cu hidrogen și prin depunere pe fir metalic (Van Arkel-Hölbing) [1, 2, 3].

Această metodă constă în antrenarea controlată a $SiCl_4$ cu un curent de hidrogen, într-un vas de reacție din cuarț, unde Si este depus pe un fir metalic (Ta, Mo, W, Pt) la t = = 1 000 °C.

Metoda necesită o purificare înaintată a $SiCl_4$ și a H_2. Hidrogenul, trimis dintr-o butelie, este trecut pentru purificare printr-un tub cu Pd redus, apoi prin două vase Dewar cu cărbune activ menținut la temperatură joasă pentru condensarea vaporilor și, apoi, printr-un fluometru în saturatorul de tetraclorură, care este menținut la o temperatură reglabilă sub punctul de fierbere al tetraclorurii de siliciu. Vaporii de tretraclorură în exces se condensează, în trecerea lor spre vasul de reacție, într-un condensator menținut la o temperatură convenabilă pentru a se păstra un raport fix $H_2/SiCl_4$. În vasul de reacție construit din cuarț, cu fund metalic, se găsește firul metalic (Ta, W etc.), lung de circa 100 mm, cu grosimea de ordinul zecimilor de mm.

Temperatura firului metalic este controlată cu atenție (1 100°C).

Siliciul desprins de pe firul metalic, prin dizolvarea acestuia, prezintă o rezistență de 100—150 ohmi^{-1} cm^{-1}, cu conductibilitatea de tip *n*. La contactul fir metalic-siliciu, se constată întrepătrunderea celor două elemente.

B. Metoda disocierii termice a tetraiodurii de Si [4]

Această metodă a fost studiată de Van Arkel, F. B. Litton și Holger Andersen [5]. Principiul de preparare a siliciului, pe această cale, constă în obținerea unei tetraioduri de Si de o puritate înaintată și în descompunerea termică pe fir de tantal (W, Mo, C) într-o celulă lucrînd sub vid.

Procedeul cel mai întrebuințat are două faze distincte, și anume:

— Pentru prepararea tetraiodurii de siliciu, se pornește de la iod resublimat, care este trimis într-un tub de cuarț asemănător instalației lui Pflugmacher și Schwartz [6] la o temperatură de 700—850 °C.

— Pentru antrenarea vaporilor de iod, se trimite un curent de gaz inert (argon). În tubul de cuarț se introduce o cantitate de siliciu pur. Tetraiodura de siliciu formată este un lichid galben cu punct de solidificare 122°C și punct de fierbere 301,5°C (290°C după Friedel). Cantitatea de tetraiodură produsă, lucrîndu-se cu un exces de siliciu, este — în general — cantitativă față de iodul consumat. Din cantitatea de siliciu, numai 50 % reacționează.

Tetraiodura de siliciu brută obișnuită se supune unui proces de distilare fracționată într-o coloană de cuarț cu 16 talere teoretice. Presiunea în coloană se controlează, menținîndu-se — cu ajutorul unei pompe de vacuum și al unei butelii de argon — la valoarea de 200 mm col. mercur, care corespunde temperaturii de fierbere a SiJ_4 de 238,1°C. Impurități ca BJ_3 și PJ_3, trec în primele fracțiuni, în timp ce altele ca GaJ_3, Al_2J_6, AsJ_3, SbJ_3, InJ_3 au tendința de a rămîne în reziduu, după cum se vede din tabela 1.

Tetraiodura de siliciu pură, obținută din coloana de distilare, se trece într-un vas care se poate adapta — printr-o deschidere — la celula de disociere termică.

Celula de disociere termică de tip inconel are adaptat interior un fir de tantal lung de circa 1 m, cu un diametru de circa 2 mm, așezat în formă de elice.

Capetele filamentului se leagă de capul celulei prin electrozi de Mo. Celula se leagă cu sursa de vid și cu vasul conținînd tetraiodura de siliciu. În timpul operației, SiJ_4 nereacționată și vaporii de iod sînt condensați și introduși din nou în celulă.

Tabela 1

Compus	Pres. vap. 238°C	Volatilitatea relativă
BJ_3	1 360	6,8
PJ_3	*910*	*4,6*
GaJ_3	36	0,18
Al_2J_6	24	0,12
AsJ_3	24	0,12
SbJ_3	11	0,06
InJ_3	11	0,006

Cantitatea de siliciu, produsă pentru o cantitate de SiJ_4 dată, variază cu debitul acesteia. La un debit de 2,15 g/min, disocierea crește la 71 %.

Temperatura optimă a filamentului se recomandă a fi de 1 040 °C.

Rezistența specifică a siliciului obținut în mai multe încercări prin sistemul descris a fost cuprinsă între 20—200 ohmi cm. Tipul de conductibilitate a siliciului obținut este

tipul P. După datele găsite în literatură, se pare că această metodă — cu mari posibilităţi — este încă în faza de cercetare, iar încercările de aplicare industrială au fost făcute abia în cursul ultimului an.

C. Metoda de disociere termică a silanilor [16]

Această metodă a fost studiată de Stock [7].

În lucrările lui Duhen [8], Troost şi Hautefeuiller, se arată că această metodă, deşi poate da un siliciu de mare puritate, totuşi este lipsită de valoare practică. Kliucinikov descrie metoda ca fază de laborator, cu concluzia că, deşi puritatea siliciului este mare, totuşi — datorită randamentului mic şi greutăţii obţinerii unui silan pur — ea nu este indicată pentru industrie.

După Wartenberg, disocierea termică a silanilor este aproape completă, iar siliciul obţinut este de mare puritate, dar dificultăţile tehnice sînt prea mari pentru întrebuinţări industriale.

Din cercetările făcute, rezultă greutatea obţinerii unui silan (SiH_4) de puritate satisfăcătoare.

Principiul obţinerii siliciului pe această cale constă în disocierea termică a silanului obţinut din siliciură de magneziu tratată cu HCl. Siliciura de magneziu, la rîndul ei, rezultă din acţiunea magneziului asupra bioxidului de siliciu sau din combinarea directă a magneziului cu siliciu.

Indiferent de modul de obţinere a siliciului de magneziu procedeul este greoi, datorită dificultăţilor — practic mari — de obţinere a unui silan de puritate satisfăcătoare, Or, este necesar ca, pentru asigurarea randamentului şi a securităţii personalului operator, să se poată face disocierea termică pe un silan cît se poate de pur.

Disocierea termică a silanului pur este un proces uşor de condus, executîndu-se în tuburi de cuarţ la 550—600°C, temperaturi uşor accesibile şi convenabile.

În ultimele lucrări ale lui C. Wilson [9], J. A. Radley, I. D. Neale, se arată că metoda disocierii termice a silanului pur se poate aplica în mod convenabil pe scară industrială.

Autorii arată că disocierea termică se poate face la 850°C sub presiune redusă, prin diluare cu gaz inert (hidrogen sau argon), obţinînd o masă de siliciu la un curent de silan de 100—150 l/h, pe un cristal de siliciu pentru însămînţare. Produsul poate fi mono sau policristalin, depinzînd de natura cristalului de însămînţare.

Monosilanul (SiH_4) pur poate fi preparat prin acţiunea tetraclorurii de siliciu pure cu hidrură de litiu şi de aluminiu pură ($LiAlH_4$).

D. Metoda de reducere a silicei cu aluminiu (metalotermică) [10, 11, 12].

Procedeul aluminotermic are la bază reacţia metalotermică de reducere a silicei cu aluminiu. Posibilitatea obţinerii unui metal din oxid, prin reducere de către un alt metal, este în funcţie de valorile energiei libere a oxizilor celor două metale sau prin aproximaţie, de căldura lor de formare. Conform legii lui Hess, efectul termic al reacţiei de reducere este egal cu diferenţa dintre suma căldurilor de formare a substanţelor care se obţin şi suma căldurilor de formare a substanţelor iniţiale, ceea ce înseamnă că un reducător este mai activ dacă la oxidarea lui se degajă mai multă căldură.

În cazul aluminiului, căldura de formare a oxidului de aluminiu (Al_2O_3) este de 65 550 cal/val, iar a silicei de 52 060 cal/val.

În cazul utilizării magneziului [13, 14], căldura de formare este de 73 050 cal/val.

La executarea operaţiei de reducere este necesar ca:

a) cantitatea de căldură degajată să fie suficientă pentru a încălzi masa de reacţie pînă la o temperatură care să depăşească atît temperatura de topire a metalului format prin reducere, cît şi pe aceea a oxidului format;

b) temperatura să nu depăşească punctele de fierbere ale componenţilor;

c) oxizii supuşi reducerii să fie stabili din punct de vedere termic şi să intre în reacţie în stare anhidră.

În operaţiile de reducere metalotermică, se separă în mod normal două straturi: cel superior (zgura) şi cel inferior (metalul), dar aceasta numai în cazul unei degajări suficiente de căldură pentru menţinerea fluidităţii necesare segregaţiei. Temperatura necesară va depinde de temperaturile de topire ale componenţilor, de capacităţile calorice şi de viscozitatea produşilor.

În cazul cînd temperatura rezultată este prea mică pentru a atinge valoarea necesară unei bune separări a siliciului produs, este necesar să se ia anumite măsuri pentru ridicarea ei, chiar dacă reacţia dezvoltă destulă căldură pentru a nu fi nevoie de căldură din afară.

Temperatura teoretică, la care trebuie să se ajungă în urma reacţiei, trebuie să fie diferită de temperatura de topire a celui mai greu fuzibil component, cu diferenţa necesară compensării pierderilor de căldură pînă la sfîrşitul stratificării.

Timpul de răcire trebuie să fie suficient pentru a permite producerea completă a reacţiei şi a stratificării. Formula generală a deducerii temperaturii de reacţie este:

$$T = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{E_1 + E_2} \cdot K,$$

în care:

ΔH_2 şi ΔH_1 — sînt căldurile de formare ale oxizilor (cal/val);

E_1 şi E_2 — greutăţile echivalente ale metalului reducător şi ale oxidului supus reducerii (cal/val)

K — coeficient (3,15).

Pentru reducerea SiO_2, $T = 1\,770$°C.

Se vede că această temperatură întrece cu circa 350°C temperatura de topire a siliciului, cu circa 70°C pe aceea a SiO_2, dar este sub temperatura de topire a Al_2O_3.

Spre deosebire de modul de ridicare a temperaturii prin adăugarea unui oxidant, în cazul de faţă se poate proceda cu totul altfel, şi anume adăugîndu-se în reacţie sulf [15, 16] în amestec cu materiile prime; acesta se combină cu aluminiul, masa rezultată din reacţie conţinînd nu oxid, ci sulfură de aluminiu, ceea ce dă posibilitatea obţinerii unei faze lichide, în scopul stratificării şi — deci — al separării siliciului.

Reacţia de bază ia următorul curs:

$$SiO_2 + 2\ Al + 4\ S \rightarrow Si + Al_2S_3 + SO_2.$$

Sulfura de aluminiu obţinută are temperatura de topire de 1 100°C. Ca produs secundar, se obţine şi siliciura de aluminiu. Practic, în dozarea amestecului iniţial, sulful se întrebuinţează în cantităţi mai mici decît cele stoechiometrice urmărindu-se obţinerea nu numai a sulfurii de aluminiu, ci şi a unui amestec de doi componenţi ($Al_2O_3 + Al_2S_3$), necesar coborîrii punctului de topire.

Din încercările făcute, nu s-a constatat o ameliorare prin ridicarea cantităţii de sulf peste o anumită limită.

Modul de lucru

Şarja preparată (8,1 p silice, 9 p Al, 12 p sulf), amestecată cu grijă, a fost introdusă în creuzete de silice (cu un conţinut de 97—98% SiO_2). Proba s-a amorsat prin întrebuinţarea unui amestec de amorsare format din 9 p Al şi 16 p Al şi s-a aprins cu o bandă de 4—5 cm Mg. În cazul întrebuinţării materiilor prime în stare fin divizată, reacţia este violentă şi continuă. După răcire, s-a trecut la separarea granulelor de siliciu, urmată de o spălare superficială, de măcinare şi de cernere. Materialul, astfel obţinut, a fost trecut la o serie de spălări, de care ne vom ocupa mai jos.

Materiile prime

a) Bioxidul de siliciu se obţine prin precipitarea SiO_2 dintr-o soluţie de silicat de sodiu tehnic cu un conţinut de 29,5% Na_2O, 35% SiO_2 (modul 1,18). Precipitarea se face cu HCl sau H_2SO_4 tehnic, urmărindu-se separarea directă a SiO_2 într-o formă cristalină cît mai fină, pentru a se evita formarea gelului cu mare putere de absorbţie. După spălări succesive, prin decantare, silicea precipitată se usucă şi se calcinează la 950°C. Puritatea este de circa 99,9%.

b) Aluminiul întrebuinţat a fost cel „de condensatoare", de puritate peste 99,7 %.

c) Sulful întrebuinţat a fost de calitate „sublimat" cu reziduu de calcinare de 0,1 %.

Conducerea separării granulelor şi spălările siliciului obţinut

Pentru spălarea granulelor de siliciu, se lasă să reacţioneze masa de material obţinut din reacţia cu apă, pînă la încetarea degajării H_2S şi a silanilor rezultaţi. Apoi, se face — prin decantare — o separare a siliciului de nămolul de hidroxid de aluminiu. După această separare, făcută prin cîte 8—10 decantări a cîte 20—30 min, se trece la o spălare cu HCl 1/1, care spală superficial cristalele de siliciu, dizolvînd granulele de Al nereacţionat.

După această operaţie, se lasă reziduul de siliciu într-un vas cu un volum de circa 4—5 ori mai mare de HCl concentrat timp de 24 de ore la 100°C, în care timp cristalele de siliciu suferă o fărămiţare pînă la forma de pulbere fină, iar multe dintre impurităţile superficiale se dizolvă.

După cîteva spălări, materialul se usucă, se sitează şi se repetă procesul de spălare de mai multe ori cu HCl, apoi cu $HF + H_2SO_4$), pentru îndepărtarea silicei şi — în cele din urmă — cu apă distilată.

Materialul uscat, obţinut după aceste spălări, prezintă impurităţi de aluminiu, cupru şi magneziu (determinate spectral). Conţinutul în Si este de 99,1 %.

Noi am reuşit ca, printr-o topire de cîteva minute cu bisulfat de potasiu, la roşu închis, să purificăm siliciul, ajungînd la un conţinut de 99,9 % Si, care nu mai conţine nici un element afară de aluminiu. Acest siliciu s-a putut folosi la obţinerea diodelor după procesul de topire zonală. Diodele obţinute sînt în curs de experimentare.

Purificarea înaintată a siliciului prin „spălare" cu $SiCl_4$

Siliciul obţinut [16, 17] prin orice metodă poate fi purificat chimic în ultimă fază, prin spălare în curent de $SiCl_4$, la o temperatură de circa 1 200°C, timp de 4—6 ore. Creîndu-se posibilităţi de condensare a clorurilor formate pe părţile reci ale tubului de reacţie, clorurile formate se condensează. În acest procedeu, purificarea se poate socoti un proces de suprafaţă. Este nevoie, deci, ca materialul să se găsească într-o stare de divizare cît mai fină, ceea ce se poate executa pînă la o limită sub care, practic, nu se poate merge. De aceea, pentru a se ajunge la o purificare de adîncime, se recurge la ridicarea temperaturii la 1 200 — 1 250°C, cînd, în general, impurităţile difuzează către straturile superficiale, sărăcite prin acţiunea tetraclorurii de siliciu. În funcţie de natura impurităţii, de căldura de formare a clorurii respective, de temperatura de lucru, de modul de eliminare a clorurii formate din zona de acţiune şi de timp, se poate ajunge la rezultate bune, siliciul obţinut fiind spectral pur. Se poate afirma, în general, că impurităţile cu atomi de dimensiuni mai mici vor difuza mai uşor şi vor fi astfel mai uşor eliminate.

Tabela 2

Căldura de formare (ΔH)	cal/val la 25°C
$CuCl_2$	26 700
$AgCl$	30 300
BCl_3	29 430
$FeCl_3$	31 190
$NiCl_2$	*37 500*
$SiCl_4$	*37 530*
$PbCl_2$	42 750
$ZnCl_2$	49 640
$AlCl_3$	55 600
$MnCl_2$	55 800
$MgCl_2$	76 650
$CaCl_2$	93 300

Din tabela căldurilor de formare (tabela 2), se poate vedea că elemente, ca : Al, Mg, Ca, Mn, Zn vor putea fi uşor „spălate" iar altele, ca : B, Ag, Fe, Ni, Cu, Pb vor fi eliminate mai greu sau chiar de loc.

În mod practic, operaţia se poate conduce cu uşurinţă în tub de cuarţ, la temperatura de 1 200—1 250°C.

Acţiunea tetraclorurii de siliciu se explică prin reacţiile următoare :

$$4\ Al + 3\ SiCl_4 \rightleftarrows 4\ AlCl_3 + 3\ Si;$$

$$2\ Mg + SiCl_4 \rightleftarrows 2\ MgCl_2 + Si;$$

$$2\ Al_2O_3 + 3\ SiCl_4 \rightleftarrows 4\ AlCl_3 + 3\ SiO_2.$$

Trebuie remarcat că puritatea tetraclorurii folosite nu influenţează decît în mică măsură puritatea siliciului obţinut.

Prin această metodă, nu s-au putut obţine rezultate complete, deşi cele cîteva încercări efecuate ne-au convins de eficacitatea ei.

E. **Obţinerea siliciului pur prin reducerea tetraclorurii de Si cu Zn.** [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]

Reacţia de bază pentru obţinerea Si, pe această cale, este : $SiCl_4 + 2\ Zn = Si + 2\ ZnCl_2$.

Lucrîndu-se la temperaturi sub 907°C, reacţia se petrece în fază lichidă. Peste această temperatură, reacţia se petrece în fază de vapori, prezentînd avantajul obţinerii unui siliciu de puritate mai mare, cum şi posibilitatea reacţionării în tot spaţiul de reacţie, spre deosebire de reacţia în fază lichidă, care este o reacţie de suprafaţă.

Energia liberă standard, în această reacţie, este :

$-\Delta F$ (1 273°K) = 15 394 cal.

Diferitele valori ale raportului $Zn/SiCl_4$ duc la obţinerea unor cristale de siliciu, diferite ca mărime sau ca formă.

Avînd în vedere posibilitatea existenţei, în $SiCl_4$ sau în Zn, a unor impurităţi, ca Ti, Fe, Al, se poate constata — din datele variaţiei energiei libere în reacţiile de reducere — că în procesul de reducere cu zinc, se pot produce şi reacţii secundare de impurificare, ca reducerea $TiCl_4$, $FeCl_3$ etc. ($-\Delta F > 0$) :

1) $TiCl_4 + 2\ Zn \rightarrow Ti + 2\ ZnCl_2 - \Delta F = 1\ 590$;

2) $2\ FeCl_3 + 3\ Zn \rightarrow 2\ Fe + 3\ ZnCl_2 - \Delta F = 21\ 900$;

3) $2\ AlCl_3 + 3\ Zn \rightarrow 2\ Al + 3\ ZnCl_2 - \Delta F = -23\ 100$ (reacţie imposibilă termodinamic).

Pentru a se putea obţine Si de înaltă puritate, este necesar să se pornească de la materii prime cît mai pure.

Tetraclorura de siliciu se poate obţine uşor în instalaţii cu tuburi de cuarţ sau refractare, trecîndu-se clor peste ferosiliciu cu conţinut peste 90 % Si, la temperatura de circa 500°C. Reacţia de clorurare începe chiar de la 200°C, viteza de reacţie crescînd rapid pînă la 500°C, cînt variaţia ei în funcţie de temperatură începe să aibă valori mici.

Din tabela valorilor $-\Delta F$ (tabela 3), se poate vedea că şi alte elemente se pot clorura la fel de uşor.

Tabela 3

		$-\Delta F$ (500°C)	
1)	$1/2\ SiO_2 + Cl_2 = 1/2\ SiCl_4 + 1/2\ O_2 - 24\ 300$		Reacţii imposibile termodinamic
2)	$1/2\ TiO_2 + Cl_2 = 1/2\ TiCl_4 + 1/2\ O_2 - 19\ 000$		
3)	$1/2\ Si + Cl_2 = 1/2\ SiCl_4$	60 630	
4)	$1/2\ Ti + Cl_2 = 1/2\ TiCl_4$	72 690	
5)	$2/3\ Al + Cl_2 = 2/3\ AlCl_3$	93 280	
6)	$Fe + Cl_2 = FeCl_2$	58 220	
7)	$Mg + Cl_2 = MgCl_2$	123 480	
8)	$Ca + Cl_2 = CaCl_2$	163 500	
9)	$Zn + Cl_2 = ZnCl_2$	74 680	
10)	$2As + 3Cl_2 = 2AsCl_3$	65 200	

Pentru purificarea $SiCl_4$ brute, se poate aplica distilarea fracţionată. Din tabela curbelor presiunilor de vapori ale clorurilor, se constată că $TiCl_4$ constituie componentul cel mai greu de separat, datorită tensiunii de vapori apropiate de $SiCl_4$.

Afară de $TiCl_4$, alte cloruri volatile ca $AsCl_3$ şi BCl_3 pot impurifica uşor produsul.

De asemenea, datorită antrenării, $SiCl_4$ brută poate fi impurificată cu $AlCl_3$, $FeCl_3$ etc., deşi există diferenţe mari de presiune de vapori.

Presiuni de vapori la 60°C

$SiCl_4$	1,09 at
$AlCl_3$	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$ at
$FeCl_3$	$9{,}8 \cdot 10^{-3}$ at

Clorurile superioare de siliciu ca — de exemplu — Si_2Cl_6 nu constituie o impuritate, deşi ele se pot găsi în $SiCl_4$ brută.

Zincul necesar trebuie să aibă o puritate peste 99,9%, adică un zinc de puritate cunoscută în procedee industriale. Este recomandabilă întrebuinţarea zincului „rafinat" cu conţinut de peste 99,99%.

Randamentul reacţiei de clorurare este de 85% faţă de clorul consumat.

Reducerea tetraclorurii de Si cu Zn în faza de vapori se face, în general, într-un cuptor tubular, în care se trimit un curent controlat de vapori de Zn şi un curent de tetraclorură de siliciu preîncălzit. Acesta este un sistem general de lucru, aplicat şi de „Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy" (Japonia). Un sistem asemănător, cu o notă originală în modul de dozare a vaporilor de Zn, a fost experimentat de către Institutul de Fizică al Academiei R.P.R. [26].

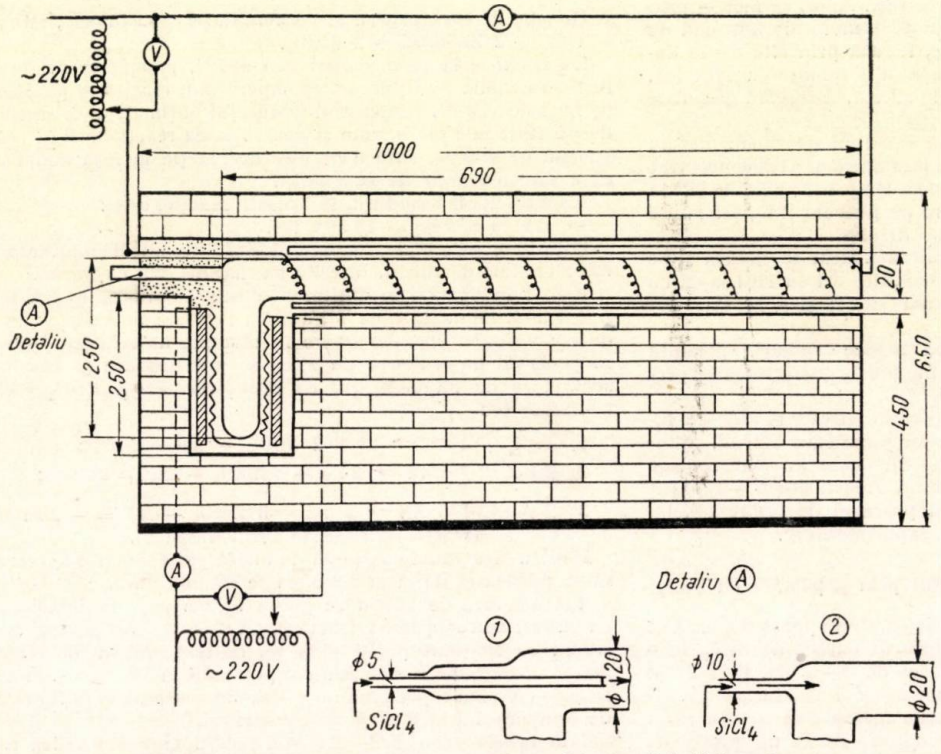


Fig 7. Instalaţie de obţinere a siliciului prin reducerea tetraclorurii de siliciu cu zinc.

În lucrările noastre, s-au folosit tuburi de cuarţ îndoite în L, de 20 mm ∅ şi 1 m lungime, fierberea zincului făcîndu-se în partea scurtă, verticală, iar în partea orizontală menţinînduse reacţia la 960 — 1 000°C (fig. 7).

Controlul fierberii zincului s-a făcut prin măsurarea temperaturii şi a energiei electrice consumate. De asemenea, s-au mai putut trage concluzii şi prin observarea culorii şi a mărimii flăcării la capătul tubului. Coloraţia flăcării trebuie să fie uşor roşiatică şi curtă, evitîndu-se flacăra verzuie şi lungă (exces de Zn sau de $SiCl_4$).

Siliciul obţinut este de circa 5 g pe 100 g/Zn şi 200 g $SiCl_4$, în timp de circa 2 ore. După spălări, acest siliciu arată, la analiza spectrală, prezenţa urmelor spectrale de zinc.

După două ore de funcţionare, tubul de reacţie se înfundă. Lucrîndu-se cu tuburi de diametru mai mare, pînă la 100 — 120 mm, producţia de siliciu creşte proporţional.

Wartenberg [20] descrie un procedeu, în care reacţia se poate face la presiuni parţiale ale componenţilor. Astfel, în sistemul descris de acesta, $SiCl_4$ este antrenat cu hidrogen la 36°C sub presiune parţială de 400 mm col. mercur, iar Zn tot cu hidrogen la 840°C sub o presiune parţială de 300 mm col. mercur. În aceste condiţii, componenţii reacţionează la circa 1/2 at, la o temperatură de 1 000°C. Toate variantele acestei metode constituie procedee discontinue, în general greoaie, cerînd multe precauţiuni şi personal bine pregătit.

Indiferent de calea pe care se merge pentru prepararea siliciului pur, chiar pe aceea a purificării unui siliciu de 98% prin spălări multiple (metoda încercată, cu rezultate slabe) [27, 28, 29, 30], completarea purificării este îndeplinită de „topirea zonală", în care elementele cu coeficienţi de repartiţie diferiţi de unitate, pot fi îndepărtate pînă la limitele cele mai pretenţioase, în scopul preparării elementelor pure.

Problema preparării siliciului pur prezintă posibilităţi noi de care va trebui să se ţină seama în cercetare, avîndu-se în vedere că producţia de siliciu pur va creşte din ce în ce mai mult, pe măsura aplicării semiconductoarelor în tehnică. Datorită proprietăţilor specifice, întrebuinţarea semiconductoarelor cu Si va fi absolut necesară, chiar dacă se vor întrebuinţa şi alte elemente, ca — de exemplu — germaniul.

Prepararea siliciului pur include — în mod implicit — controlul purităţii şi al dozării elementelor de impurificare prin metode chimice şi fizico-chimice. Cea mai indicată metodă de semnalare a oricăror impurităţi nedorite este metoda spectrografică, care însă, în stadiul actual, este insuficientă pentru dozarea precisă a elementelor de impurificare. Aşadar, pentru dozarea rapidă şi com dă a acestor elemente de impurificare, se impune punerea la punct a unor metode de control chimice şi fizico-chimice.

Există metode indicate în literatură pentru dozarea impurităţilor. Astfel, se indică metode spectrofotometrice pentru : arsen şi fosfor cu albastrul de molibden ; stibiu cu rodamin B în benzen ; cupru [39] cu neo-cuproină ; borul cu curcumină carmin sau chinalizarină [40].

Pentru siliciul de mare puritate, măsurarea rezistenţei specifice este o indicaţie asupra purităţii.

Se ştie că conductibilitatea siliciului ideal pur ar trebui să fie de 10^{-6} ohmi^{-1} cm^{-1} (pe monocristale).

Probele de siliciu preparat pentru semiconductoare, după datele din literatură, au conductibilităţi cuprinse între 10^{-2} pînă la 2.10^{-3} ohmi^{-1} cm^{-1} [31].

Într-un viitor cît mai apropiat, va trebui să se aplice şi la noi metoda analizei de radioactivare, în scopul determinării cantitative a adaosurilor în metalele cu puritate ridicată, pentru a se folosi — şi în acest domeniu al semiconductoarelor — realizările cercetărilor din domeniul energiei atomice.

Chimia semiconductoarelor constituie, pentru oricare cercetător chimist, un domeniu vast cu cele mai frumoase perspective de realizări.

Bibliografie

1. Hölbing R., *Z. an. Chem.* 40, 655, 1927.
2. Van Arkel, *Metallwirtschaft* 1934, 13, 405.
3. Theurer H. C., *Bell Lab.* Record, vol. XXXIII, nr. 9. IX. 1955 pag. 321.
4. Wartenberg H., *Ztg. an. Chemie* 79, 1913, 71.
5. Letton Andersen *F. B., J. el. Soc.* 1954, 101, 6 iunie pag. 287—292.
6. Schwartz Pflugmacher R., *Ber.* 75 B, 1942, 1062.
7. Stock A., Somiesky C., *Ber*, 1914, 111—157.
8. Duhen P., *C. R.*, 73, 1871, 563.
9. * * *, *J. of App. Chemie*, 1957, vol. 7, part. 2

10. Kautschi I., Haase, *Naturforsch.* 86, 45, 1953.
11. Vigouroux A., *Chem. Zbt.*, 1895, I, 12.
12. Vigouroux A., *Ann. Chem. Phys.* 1889. VII, 12, 5, 153.
13. Fischer Bauerwind E., *Z. an. Chem.* 97, 56, 1916.
14. Gatterman H., *Ber*, 1889, 22, 186.
15. Blitz H., Blitz W., *Ber*, 41, 2634, 1908.
16. Kliucinikov G. N., *Sinteze anorganice*, Moscova 1953.
17. Kliucinikov G. N., *Jurnal prikladnoi Himii* nr. 1, 1956.
18. Kliucinikov G. N., *Jurnal prikladnoi Himii* nr. 1, 1956.
19. Lyon D. N., Olsen C. M., *Trans. el.* 96, 1949, 359.
20. Wartenberg H., *Z. an. Chemie* 265, 1951, 186.
21. Beketov N., *Ann. Chem. Pharm.* 110, 374, 1859.
22. Torey H.C., Whitmer C. A. *Cristal Rect.* NDRC ed. I..N. Y. and London 1948.
23. Frietsche, Wicht, *Semiconductori*, 1953, IDT B 19915.
24. Hori M., *J. Japan Inst. Metals* 14 B nr. 4, 1950—52.
25. Kenji Ono-Tomio Matsushima, *Res. Inst. of Mineral Dressing and Metallurgy* Rap. 61, iunie 1954.
26. Gheorghiu T., Bădănoiu M., *Acad. R.P.R. Comunicări*, sept. 1955 t.V. nr. 9.
27. Tucker N. P., *J. Iron Steel Inst.* XV 1927, 412.
28. Hoffman, Schulze, *Metall Wirtschaft* 1938, 17, 3.
29. Gayler, *Nature* 1938, 142, 478.
30. Knizel, Cuningham, *Metalls Tech.* 1939 b. Techn. probl. nr. 1138.
31. Schäfer R., Münster *An. Chemie* nr. 4, 1955, 117; Coloq. sept. 1954.
32. Ioffe A. I., *Semiconductorii*, 1954.
33. * * *, *Acad. R.P.R. Semiconductori* (traduceri din limba rusă).
34. Motte M. R., *Les semiconducteurs* (seria tehnică nr. 46).
35. Frenkel A. *Introducere în teoria metalelor*, 1954.
36. Ciorăscu Fl. *Un drum nou în tehnică* : semiconductori.
37. Briţke Ev., Kapustenscky A. F. *Constantele substanţelor anorganice.*
38. Nachman K., *Conferinţă A.S.I.T.* 1956. Fenomene fizice în transistori.
39. Luke, Campbel, *Anal. Chem.* 26, 1588, 1953.
40. Dible W. T., *Anal. Chem.* 26, 418, 1954.
41. Serghiescu V., *Introducere în fizica solidului*, 1956.

ASPECTUL TERMODINAMIC AL REACŢIEI DE HIDROGENARE A FENOLULUI LA CICLOHEXANOL

Ing. Simona Birnbaum

Producerea ciclohexanolului în cadrul instalaţiei pentru fabricarea fibrei romîneşti de tip poliamidic, Relon, a prilejuit considerarea sub aspect termodinamic a reacţiei de hidrogenare a fenolului în fază gazoasă.

În condiţiile desfăşurării procesului, sînt posibile, pe lîngă reacţia principală de hidrogenare a fenolului la ciclohexanol :

$$C_6H_5OH + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{11}OH, \qquad (1)$$

şi o serie de reacţii secundare, în funcţie de temperatura la care se conduce procesul. Dintre reacţiile paralele posibile, cele mai probabile sînt : dehidrogenarea ciclohexanolului la ciclohexanonă :

$$C_6H_{11}OH \rightleftharpoons C_6H_{10}O + H_2 \qquad (2)$$

şi disproporţionarea cielohexanonei cu formare de fenol şi ciclohexanol :

$$C_6H_5OH + 2C_6H_{11}OH \rightleftharpoons 3C_6H_{10}O. \qquad (3)$$

Pentru realizarea unor conversii şi a unor randamente cît mai ridicate la transformarea fenolului în ciclohexanol, s-a urmărit, prin calcul termodinamic, influenţa parametrilor temperatură şi concentraţie, asupra mersului reacţiilor (1), (2), (3).

Probabilitatea reacţiilor paralele

E. Zilberman [1] a arătat probabilitatea în sens termodinamic a reacţiilor (1), (2), (3), calculînd, pentru fiecare în parte, variaţia energiei libere ΔZ, pe baza ecuaţiilor căldurilor specifice şi a variaţiei efectelor termice, în funcţie de temperatură.

În tabela 1, sînt reproduse datele din lucrarea lui E. Zilberman [1], pentru variaţia energiilor libere, la cîteva temperaturi, pentru reacţiile indicate :

Tabela 1

Nr. reacţiei	Variaţia energiei libere ΔZ calorii				
	298°K	400°K	500°K	600°K	700°K
1	−23 000	−13 900	− 4 723	4 537	13 899
2	6 850	3 933	970	− 2 019	5 054
3	− 2 450	− 2 123	− 1 813	− 1 520	− 1 263

Pe baza acestor date, au fost calculate constantele de echilibru pentru reacţia (1), care interesau în principal, în ipoteza desfăşurării procesului în condiţii izotermice.

Din relaţia : $\Delta Z = -4{,}573\ T \log K_p$, (a) s-a dedus constanta de echilibru K_p.

În relaţia (*a*) :

ΔZ este variaţia energiei libere la temperatura respectivă pentru reacţia considerată ;

K_p — constanta de echilibru (în presiuni parţiale) a reacţiei, la temperatura respectivă.

Acest calcul a fost efectuat pentru temperaturi cuprinse între 150—220° C, domeniu delimitat de specificitatea catalizatorului întrebuinţat în instalaţie (nichel — Raney, granule) ; sub temperatura de 150°C, catalizatorul este inactiv, peste 220°C, predomină reacţiile paralele amintite.

Cu ajutorul constantelor de echilibru calculate, am determinat apoi conversiile teoretice la temperaturile respective.

După cum se ştie, din consideraţii termodinamice se poate determina gradul maxim de desăvîrşire al unei reacţii, transformarea cea

mai probabilă, dar nu şi transformarea reală, efectivă, într-o situaţie dată ; aceasta din urmă include considerarea catalizatorului, energiile de activare, cinetică chimică, factori care sînt în afara cîmpului termodinamic.

Tabela 2

Temperatura		Variaţia energiei libere	Constanta de echilibru
°C	°K	ΔZ cal.	K_p
150	423	−11 924	$1{,}47.10^6$
160	433	−11 037	$3{,}6\ .10^5$
170	443	−10 983	$9{,}54.10^4$
180	453	− 9 084	$2{,}5\ .10^4$
227	500	− 4 723	$1{,}17.10^2$

Privind sub acest aspect datele de mai sus, reiese că o creştere a temperaturii are ca efect favorizarea reacţiei (2) în defavoarea reacţiei (1), întrucît la reacţia (1) constanta de echilibru K_p scade cu creşterea temperaturii, (variaţia energiei libere ΔZ creşte corespunzător), pe cînd la reacţia (2) constanta de echilibru creşte cu temperatura (variaţia energiei libere scade).

De asemenea, se pare că, la conducerea hidrogenării la temperaturi mai ridicate, pentru o încărcare specifică dată, fenolul — care apare în produsul final — nu este fenol netransformat, ci fenol provenit din reacţia de disproporţionare (3), cu atît mai mult cu cît, aşa cum a reieşit mai înainte, la temperaturi mai ridicate este favorizată şi reacţia de dehidrogenare (2), cu formare de ciclohexanonă.

Toate aceste concluzii teoretice au fost verificate practic pe instalaţia de fabricare a ciclohexanolului din fenol, pe catalizator din nichel tip Raney, granulat.

S-a observat sistematic că, la temperaturi peste 160—170°C, conversia scade (apare fenol în produsul de reacţie, pînă la 5%, chiar în cazul unui catalizator proaspăt încărcat în instalaţie şi foarte activ) ; s-a observat, de asemenea, că — împreună cu procentul ridicat de fenol — în produsul final creşte şi procentul de ciclohexanonă.

Gradul de conversie, efectul temperaturii asupra gradului de conversie

În continuare, au fost calculate gradele teoretice de conversie a fenolului la ciclohexanol (reacţia 1). Acest calcul a fost efectuat în ipoteza cîtorva temperaturi şi factori de hidrogen *), pentru a urmări influenţa acestor parametri asupra conversiei teoretice.

Ne-am situat în cazul reacţiilor omogene în fază gazoasă (deşi reacţia este catalitică eterogenă, aceasta nu influenţează însă probabilitatea termodinamică a procesului), asimilînd reacţia (1) :

$C_6H_5OH + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{11}OH$, ecuaţiei generale :

$$aA + bB + \ldots = lL + mM + \ldots \qquad (b)$$

Cunoscînd termenii ce intervin uzual în calculul :

c — fracţiunea transformată dintr-un reactant, de exemplu A, la atingerea echilibrului ;

$N_A, N_B, N_L \ldots$ — numărul de moli din diferiţii reactanţi prezenţi în amestecul iniţial ;

$r_B, r_L, r_M \ldots$ — $b/a, l/a, m/a$ etc. [$a, b \ldots$ coeficienţi în ec. (b)]

N_A^x, N_B^x, N_M^x, — numărul de moli din diferiţi componenţi, la echilibru,

la echilibru sînt valabile egalităţile :

$$N_A\,(1-c) = N_A^x$$

$$N_B - r_B N_A c = N_B^x$$

$$N_M + r_M N_A c = N_M^x$$

$$\vdots$$

$$\vdots$$

etc.

Însemnînd cu :

ΣN — numărul total de moli prezenţi la echilibru şi cu

Σn — $1 + m - a - b \ldots$

şi presupunînd o soluţie gazoasă ideală, se poate scrie la echilibru, după cum se ştie, legea maselor :

$$\frac{(N_L^x)^l \cdot (N_M^x)^m \ldots}{(N_A^x)^a\ (N_B^x)^b \ldots} \cdot (\Sigma N)^{-\Sigma n} = K_p\, p^{-\Sigma n}, \qquad (c)$$

în care p este presiunea la care se lucrează, în atmosfere.

Exprimînd deci relaţia (c) în funcţie de numărul de moli la echilibru (cînd s-a transformat fracţia c din reactantul A) şi cunoscînd constanta de echilibru K_p, la temperatura respectivă, se poate determina prin calcul gradul de conversie c.

S-a calculat conversia c, în ipoteza unui exces de hidrogen dat ($F_H = 3$), la cîteva temperaturi.

Profilul cantitativ molar al ecuaţiei (1), în ipoteza factorului de hidrogen $F_H = 3$, este :

$$1F + 9H = 1C + 6H,$$

în care :

F este mol fenol ;
H — mol hidrogen ;
C — mol ciclohexanol.

Aşadar, în amestecul iniţial, se află : 10% moli de fenol şi 90% moli de hidrogen.

*) Numim factor de hidrogen F_H raportul dintre numărul de moli de H_2 utilizaţi efectiv pentru 1 mol de fenol şi numărul de moli de H_2 stoechiometric necesari la 1 mol de fenol.

La echilibru, se pot scrie, după cum am văzut anterior, relaţiile :

$$\begin{array}{rcl} F & = & 10\ (1-c) \\ H & = & 90\ (1-c) \\ C & = & 10\ c \\ \hline N & = & 10-90\ c \end{array}$$

c este conversia în procente.

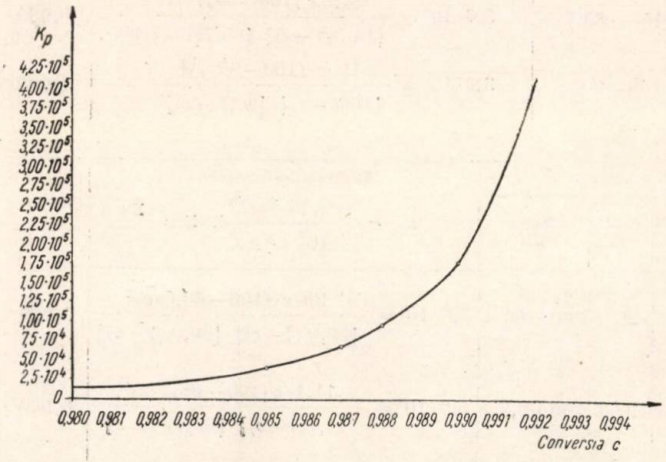


Fig. 1 Variaţia conversiei c, cu temperatura (resp. K_p) la $F_H=3$, cazul H_2 pur.

Pentru ecuaţia (1) :

$$C_6H_5OH + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{11}OH,$$

avem :

$$\Sigma n = 1-3-1 = -3$$

Presiunea de lucru $p = 1$ at .

Deci :

$$K_p = \frac{10\,c}{[10\,(1-c)]\cdot[90(1-c)]^3}\,(100-90c)^3 \qquad (d)$$

S-au luat în calcul, la cîteva temperaturi, constantele de echilibru K_p respective şi s-a determinat — în fiecare caz — conversia c din ecuaţia (d) (rezolvînd ecuaţia în raport cu c prin încercări succesive). Datele calculului sînt trecute în diagrama din fig. 1.

S-au găsit astfel, pentru reacţia (1), la $F_H = 3$, următoarele conversiii, redate în tabela 3.

Tabela 3

Temperatura	Constanta de echilibru	Conversia
°C	K_p	c
160	$3{,}60 \cdot 10^5$	0,992
170	$9{,}54 \cdot 10^4$	0,987
180	$2{,}50 \cdot 10^4$	0,983
227	$1{,}17 \cdot 10^2$	0,900

Reiese şi de aci că la reacţia (1), gradul de conversie scade simţitor cu creşterea temperaturii.

Procedînd practic, în lumina acestor concluzii, s-a găsit, în cazul catalizatorului folosit în instalaţie, că temperatura optimă de lucru este în jur de 160°C (la $F_H = 3$), cînd conversia este practic 100% (fenol absent în produsul final).

Efectul factorului de hidrogen F_H asupra gradului de conversie

Pentru a cunoaşte influenţa factorului de hidrogen la reacţia (1), ne-am situat în ipoteza lucrului la temperatura de 160°C ($K_p = 3{,}60 \cdot 10^5$).

Am analizat procesul în două variante :

— considerînd că se lucrează cu hidrogen pur (cazul general) ;

— considerînd că se face hidrogenarea cu gaz de la sinteza amoniacului, hidrogen — azot

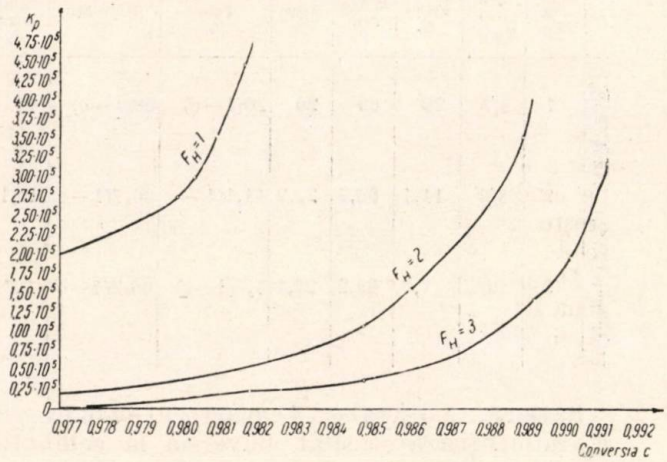


Fig. 2 Influenţa factorului de hidrogen, F_H, asupra conversiei, pentru cazul H_2 pur.

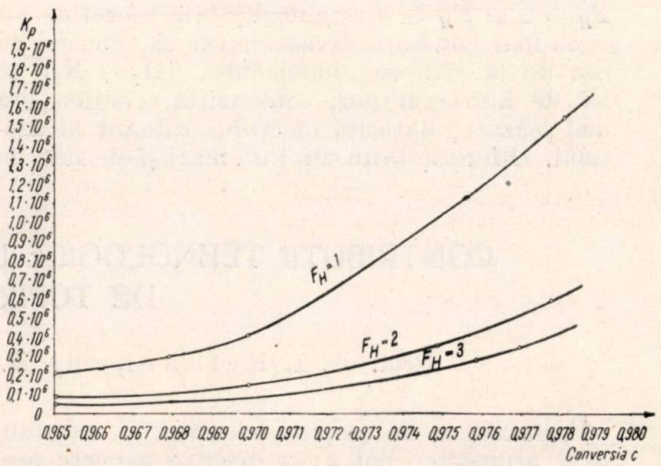


Fig. 3 Influenţa factorului de hidrogen F_H asupra conversiei, pentru cazul $H_2 + N_2$.

(deci azotul intervine în calcul ca diluant), cazul real la instalaţia pilot ICECHIM de la Combinatul chimic nr. 1.

Rezultatele calculului în toate variantele, sînt trecute în diagramele din fig. 2 şi 3 şi în tabela 4.

Tabela 4

EFECTUL FACTORULUI DE HIDROGEN ASUPRA CONVERSIEI ÎN REACȚIA DE HIDROGENARE A FENOLULUI LA 160°C

	Factor de hidrogen F_H	Amestec molar inițial		Amestec molar final—la echilibru				Expresia legii maselor	Conversia c
		Fenol %	Hidrogen %	Fenol %	Hidrogen %	Ciclohexanol %	Total ΣN	$K_p = \frac{(N_L)^l (N_M)^m \cdots}{(N_A)^a (N_B)^b \cdots} \cdot (\Sigma N)^{-\Sigma n}$	
Hidrogen pur	1	25	75	25 $(1-c)$	75 $(1-c)$	$25 \cdot c$	$100-75 \cdot c$	$3{,}6 \cdot 10^5 = \frac{25 \cdot c\,(100-75 \cdot c)^3}{[25(1-c)] \cdot [75(1-c)]^3}$	0,981
	2	14,3	85,7	14,3 $(1-c)$	85,7 $(1-c)$	$14{,}3 \cdot c$	$100-85{,}7 \cdot c$	$3{,}6 \cdot 10^5 = \frac{14{,}3\,c\,(100-85{,}7 \cdot c)^3}{[14{,}3(1-c)] \cdot [85{,}7(1-c)]^3}$	0,989
	3	10	90	10 $(1-c)$	90 $(1-c)$	$10 \cdot c$	$100-90 \cdot c$	$3{,}6 \cdot 10^5 = \frac{10 \cdot c \cdot (100-90 \cdot c)^3}{[10(1-c)] \cdot [90(1-c)]^3}$	0,992

	Factor hidrogen F_H	Factor hidrogen azot F_{HN}	Amestec molar inițial			Amestec molar final la echilibru					Expresia legii maselor	Conversia c
			Fenol %	Hidrogen %	Azot %	Fenol %	Hidrogen %	Ciclohexanol %	Azot %	Total ΣN	$K_p = \frac{(N_L)(N_M)^m}{(N_A)^a (N_B)^b} \cdot (\Sigma N)^{-\Sigma n}$	
Hidrogen (75%) — Azot (25%)	1	4/3	20	60	20	$20(1-c)$	$60(1-c)$	$20 \cdot c$	20	$100-60 \cdot c$	$3{,}6 \cdot 10^5 = \frac{20 \cdot c \cdot (100-60{,}0 \cdot c)^3}{[20{,}0\,(1-c)] \cdot [60{,}0\,(1-c)^3}$	0,969
	2	8/3	11,1	66,7	22,2	$11{,}1(1-c)$	$66{,}7(1-c)$	$11{,}1 \cdot c$	22,2	$100\ 66{,}7 .c$	$3{,}6 \cdot 10^5 = \frac{11{,}1 \cdot c\,(100-66{,}7 \cdot c)^3}{[11{,}1(1-c)]\ [66{,}7)(1-c]^3}$	0,975
	3	4	7,7	69,2	23,1	$7{,}7(1-c)$	$69{,}2(1-c)$	$7{,}7 \cdot c$	23,1	$100-692 \cdot c$	$3{,}6 \cdot 10^5 = \frac{7{,}7 \cdot c\,(100-69{,}2 \cdot c)^3}{[7{,}7\,(1-c)]\ [69{,}2\,(1-c)]^3}$	0,977

Se constată din tabela 4 că factorul de hidrogen F_H influențează sensibil conversia la echilibru și anume conversia crește odată cu creșterea factorului de hidrogen F_H.

Rezultă însă că diferența de conversie de la $F_H = 2$ la $F_H = 3$ este neglijabilă teoretic.

Se mai constată de asemenea că, lucrînd cu gaz de la sinteza amoniacului ($H_2 + N_2$), în loc de hidrogen pur, conversiile teoetice sînt mai scăzute, datorită efectului diluant al azotului. Diferențele nu sînt însă mari și ele sînt, în orice caz, compensate de către economicitatea soluției în situația de la Combinatul chimic nr. 1.

NOTĂ

Prezentul calcul se referă la lucrarea de cercetare a colectivului I. Minţer, F. Gherghel, F. Butaciu, care va apare într-un număr viitor.

Bibliografie

1. E. N. Zilberman, *Himicescaia Promtşlennosti* nr. 3, 1954, pag. 152.

CONTRIBUȚII TEHNOLOGICE LA EXECUTAREA UNOR PROCESE DE TOPIRE ALCALINĂ

Prof. dr. I. Reichel, ing. E. Secoşan şi ing. D. Henţiu

Procesele de topire alcalină a substanțelor aromatice pot avea diferite aspecte preparative, mai ales în ceea ce privește agentul de fluidizare.

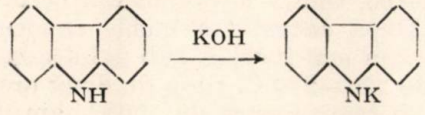
Astfel, în procesele de topire cu alcalii anhidri, asigurarea fluidității amestecului de reacție este o sarcină deosebit de importantă. În vederea realizării acestei condiții și pentru a evita temperaturi excesiv de înalte, se poate lucra cu amestecuri de NaOH/KOH, cu anumite adaosuri sau chiar în prezența unui agent de fluidizare.

Executarea proceselor de topire alcalină în mediu de solvent sau de vehicul inert, prezintă unele avantaje tehnologice, care constau — mai ales — în amestecarea mai ușoară a soluției și în reglarea mai exactă a temperaturii. Totuși, încercările de topire alcalină executate în astfel de condiții, de pildă în prezența unei fracțiuni de petrol cu limitele de fierbere între 330—360° [1] sau în cazul de topire indantrenică [2], nu au dus la rezultate tehnologice favorabile decît într-un singur caz, și anume în procesul de topire dibenzantronică [3], folosind — ca agent

de fluidizare — reziduuri de antracen. În legătură cu această problemă, ne-am propus să verificăm, pe cale experimentală dacă în procesele de topire alcalină s-ar putea realiza avantaje tehnologice, lucrînd în mediu de fenantren topit, drept agent de fluidizare.

Am ales fenantrenul din următoarele motive : această hidrocarbură este inertă în condițiile procesului, are un punct de topire corespunzător (99°) și prezintă pericolul de sublimare în mai mică măsură decît antracenul. Din punct de vedere economic, este important că fenantrenul, care se obține la separarea antracenului brut în cantități relativ mari și este disponibil și în țara noastră [4], constituie un deșeu de fabricație.

În lucrările noastre am executat o serie de probe caracteristice, cu scopul de a verifica dacă fenantrenul poate fi recomandat ca agent de fluidizare în general, sau — eventual — numai în anumite cazuri. Am lucrat cu un fenantren preparat de noi, deșeu din procesele de separare a antracenului brut, fără purificare specială, avînd însă grijă să nu conțină cantități însemnate de carbazol, care ar consuma un mol de alcali, transformîndu-se în sare alcalină :



În cazul topirii benzensulfonatului de sodiu, am lucrat la început în vase deschise, stabilind temperatura la 280°C. S-a observat sublimarea abundentă a fenantrenului și, în consecință, creșterea accentuată a viscozității topiturii. Executînd topirea alcalină în vas închis, mobilitatea topiturii a rămas satisfăcătoare, asigurîndu-se agitarea ei în tot timpul procesului. După prelucrarea topiturii, am obținut însă fenol numai cu un randament de aproximativ 73% din cel teoretic.

În cazul de topire alcalină a naftalin-1-sulfonatului de sodiu, am lucrat numai în vase închise, stabilind temperatura la 270—290°C, pe care am menținut-o apoi timp de două ore. Topitura a rămas suficient de fluidă și agitarea ei a fost posibilă în tot timpul procesului. După prelucrarea topiturii, am constatat formarea α-naftolului, cu randamente în jur de 64% din cel teoretic.

Din toate aceste lucrări de verificare, pe care le-am variat în diferite feluri, am putut trage unele concluzii utile, și anume :

— la temperaturi peste 250°, sublimarea fenantrenului este prea abundentă pentru a putea lucra în vase deschise, atît din cauza pierderilor mari de fenantren, cît și din cauza creșterii accentuate a viscozității topiturii ;

— lucrînd în vase închise, se poate asigura o mobilitate satisfăcătoare a topiturii, însă randamentele constatate au fost prea mici, între 64 și 73%, față de randamentele industriale care sînt — în general — peste 90% din cele teoretice ;

— separarea și recuperarea fenantrenului din amestecul topit, prin extracție sau prin filtrare, sînt în orice caz operații suplimentare.

Considerînd aceste motive, am ajuns la concluzia că utilizarea fenantrenului ca agent de fluidizare în procesele de topire alcalină, care necesită temperaturi peste 250°C, nu poate fi recomandată ca o măsură tehnologică generală.

În continuare, am trecut la examinarea unui proces de topire alcalină, care poate avea loc la temperaturi puțin mai scăzute, și anume la verificarea procesului de topire dibenzantronică. Se știe că o variantă modernă a acestui proces se caracterizează [5] prin executarea topirii alcaline cu un amestec de KOH/NaOH, în prezența acetatului de sodiu, limitînd temperatura la 225°C și durata de topire la o oră. În probele noastre de laborator, ne-am conformat acestor recomandări și am variat condițiile de fluidizare a topiturii, lucrînd fie în absența vreunui vehicol, fie în prezența antracenului sau a fenantrenului. Am utilizat benzantronă brută cu un conținut de 80%, preparată de noi și numai ușor purificată prin tratare cu o soluție alcalină la rece, avînd punctul de topire 169—170°C. Separarea topiturii și purificarea produsului am realizat-o prin transformarea atentă a colorantului în cadă, urmată de filtrarea amestecului redus și apoi de regenerarea dibenzantronei din filtrat prin barbotare de aer. De fapt, într-un număr mare de probe, am variat și alte condiții, urmărind verificarea unei serii de factori asupra procesului. Aceste probe nu sînt însă în legătură strînsă cu lucrarea de față [5].

Din probele noastre de laborator, reiese că procesul decurge în cele mai bune condiții, atunci cînd se lucrează în mediu anhidru, cu un amestec de hidroxizi alcalini, în prezența acetatului de sodiu anhidru, aplicînd fenantren ca agent de fluidizare. Lucrînd în aceste condiții, topitura dibenzantronică rămîne mobilă și ușor de agitat pînă la sfîrșit, evitîndu-se astfel pericolul de supraîncălziri locale și de diferențe de concentrație. Sublimarea fenantrenului din topitură fiind foarte redusă, se poate lucra în vase deschise. Randamentul procesului a fost relativ ridicat, și anume 75,7% din cel teoretic. Calitatea tinctorială a colorantului obținut s-a dovedit a fi cea mai bună dintre toate variantele cercetate, nuanțele vopsite pe bumbac fiind intense și strălucitoare.

Din cîte 10 g de benzantronă brută de 80%, în probele cele mai bune s-au obținut următoarele randamente în g :

— cu fenantren 6 ;
— cu antracen 5,2 ;
— fără agent de fluidizare 4.

Utilizarea antracenului ca agent de fluidizare, în locul fenantrenului, prezintă o serie de dezavantaje procedurale şi economice. În tot timpul procesului, se observă sublimarea abundentă a antracenului, care antrenează chiar şi cantităţi mici de colorant format. Din acest motiv, către sfîrşitul procesului, se produce îngroşarea topiturii şi — uneori — formarea de bulgări, care îngreuiază agitarea amestecului, prezentînd pericolul supraîncălzirilor locale şi atrage după sine reducerea randamentului şi a calităţii tinctoriale a colorantului. La aceste dezavantaje, se mai adaugă şi faptul că antracenul nu este un deşeu de fabricaţie, ci o materie primă valoroasă pentru sinteza industrială a multor coloranţi de înaltă calitate.

Topirea dibenzantronică, executată fără utilizarea unui agent de fluidizare, a dus la rezultate mai slabe, deşi topitura se poate agita pînă la sfîrşit.

Fenantrenul utilizat ca agent de fluidizare se poate recupera practic în întregime cu ocazia filtrării soluţiei cadei colorantului, el rămînînd pe filtru. După uscare, acest fenantren recuperat poate fi întrebuinţat din nou. Deoarece precipitatul include şi cantităţi de Kieselgur, utilizat ca un auxiliar de filtrare, după recircularea repetată (de 4—6 ori) a agentului de fluidizare, se recomandă purificarea lui. Avînd în vedere solubilitatea mare a fenantrenului în solvent nafta chiar la rece, această operaţie a reuşit uşor în laborator, pierderea de solvent pe operaţie fiind de circa 10% din cantitatea iniţială.

În partea experimentală a acestei lucrări, se descrie mersul preparativ al probelor de laborator.

Concluzia generală pe care o putem trage din probele noastre de laborator, cu privire la posibilităţile de utilizare a fenantrenului în procesele de topire alcalină, se poate rezuma în aceea că fenantrenul nu este un agent de fluidizare general aplicabil, ci, datorită fenomenului de sublimare abundentă la temperaturi mai înalte, utilizarea lui este recomandabilă numai în acele procese în care temperatura optimă este sub linia de 250°C. Rezultate practice deosebit de bune au fost constatate în procesul de topire dibenzantronică.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Topirea alcalină a benzensulfonatului de sodiu

Am amestecat, într-un autoclav, 60 g hidroxid de sodiu, 100 g fenantren şi 100 g benzen sulfonat de sodiu şi — sub agitare continuă — am încălzit amestecul la temperatura de 310°C, menţinînd această temperatură timp de două ore. Fluiditatea topiturii a fost satisfăcătoare pînă la sfîrşit. După răcire, am adăugat 400 cm³ apă, am extras fenantrenul din amestec prin încălzire cu 200 cm³ benzen şi, după separarea straturilor, am recuperat prin distilare 190 cm³ benzen şi 96 g fenantren. Stratul apos l-am acidulat cu acid clorhidric, iar fenolul separat din amestec l-am extras prin încălzire uşoară cu 120 cm³ benzen. După răcirea şi separarea straturilor, am distilat extractul benzenic, obţinînd 105 cm³ benzen şi 38 g fenol, adică un randament de aproximativ 73%.

Executînd aceeaşi reacţie în vas deschis, s-a observat sublimarea abundentă a fenantrenului şi, pentru a menţine fluiditatea satisfăcătoare a topiturii, a fost necesară — în repetate rînduri — introducerea de noi cantităţi de fenantren în amestec. Randamentul în fenol a fost numai 34 g.

Topirea alcalină a naftalin-1-sulfonatului de sodiu

Am amestecat într-un autoclav 20 g hidroxid de sodiu, 25 g fenantren şi 30 g naftalin-1-sulfonat de sodiu şi am încălzit la început fără capacul montat, pînă la temperatura de 280°C. Apoi, mai adăugat 25 g fenantren, înlocuind astfel cantităţile însemnate care au sublimat din amestec, acesta devenind din ce în ce mai vîscos. După aceea, am închis capacul autoclavei şi am mai încălzit sub agitare la temperatura de 270—290°C, timp de două ore. După răcire sub temperatura de 100°C, am introdus 500 cm³ apă în autoclavă şi, după amestecare, am filtrat prin vată de sticlă. Fenantrenul reţinut pe filtru se poate usca şi utiliza din nou. Am neutralizat apoi filtratul cu acid sulfuric la *p*H neutru faţă de hîrtie indicator universal, l-am filtrat din nou şi, prin acidularea filtratului cu acid sulfuric, am precipitat α-naftolul, pe care l-am separat după 24 de ore prin filtrare, obţinînd 12 g produs brut, ceea ce corespunde unui randament de aproximativ 63,9%.

Topirea alcalină a benzantronei (cu fenantren)

Într-un creuzet de nichel, aşezat într-o baie de nisip, am introdus 19 g hidroxid de potasiu, 13 g hidroxid de sodiu şi 2,5 g acetat de sodiu anhidru. Acest amestec l-am încălzit sub agitare pînă la 180°C, obţinînd o masă anhidră complet topită. La această temperatură şi continuînd agitarea, am adăugat la topitură, în porţiuni mici, un amestec bine omogenizat de 10 g benzantronă şi 25 g fenantren, în aşa fel, încît să nu se producă solidificarea topiturii în urma scăderii temperaturii. Apoi am ridicat temperatura la 225°C, pe care am menţinut-o timp de o oră, topitura rămînînd fluidă pînă la sfîrşit. Culoarea topiturii rămîne violetă — neagră. În tot timpul procesului de topire, nu am observat sublimarea fenantrenului, decît într-o măsură foarte mică.

Topitura obținută și caldă încă, am introdus-o cu multă grijă în 450 cm³ apă, obținînd un amestec de culoare roșie-violetă pe care, fără nici o neutralizare l-am încălzit la 60—65°C și la care am adăugat apoi, sub agitare continuă, 5 g Kieselgur și 6 g hidrosulfit de sodiu dizolvat în 25 cm³ apă. Adaosul de Kieselgur joacă rolul unui auxiliar în operația următoare de filtrare, iar hidrosulfitul de sodiu acționează în mediu alcalin asupra violantronei formate, pe care o reduce, iar cada violantronică fiind solubilă în mediu caustic-alcalin, colorantul trece in soluție.

Cada colorantului, de culoare violet-albastră, am filtrat-o și precipitatul l-am spălat cu 100 cm³ soluție slab alcalină de hidrosulfit de sodiu (5 g NaOH și 2,5 $Na_2S_2O_4$ la 100 cm³ soluție). Datorită mediului puternic alcalin, filtrarea este o operație anevoioasă.

Pe filtru a rămas fenantrenul aproape în întregime, și Kieselgurul, care reține o parte însemnată din impurități.

Filtratul și apele de spălare conțin cada colorantului. Regenerarea violantronei inițiale am făcut-o prin barbotare de aer timp de 30 de minute prin soluția cadei colorantului, fără încălzire suplimentară, avînd loc o spumare abundentă a amestecului. Colorantul regenerat s-a separat din amestec sub formă de flocoane albastruviolete.

După decantarea parțială a lichidului limpede de deasupra colorantului depus, am filtrat destul de greu restul amestecului puternic alcalin și precipitatul l-am spălat cu apă fierbinte, pînă cînd apele de spălare nu mai arată reacție alcalină.

După aceea, am tratat precipitatul cu 50 cm³ acid sulfuric diluat (10% H_2SO_4), am filtrat din nou și am spălat cu apă pînă la dispariția reacției acide a apelor de spălare. Astfel purificat, după uscarea lui la 60°C, am obținut 6 g violantronă, care reprezintă o pulbere violet-albastră spre negru. Randamentul obținut este de 75,7% din cel teoretic, iar calitatea tinctorială a produsului, în urma examinării probelor vopsite pe bumbac, care prezintă nuanțe intense și strălucitoare, este superioară.

Lichidul obținut la filtrarea colorantului are o puternică fluorescență verde, ceea ce denotă prezența unui produs secundar, format alături de violantronă și care este—probabil—oxibenzantronă.

Fenantrenul recuperat la filtrarea cadei colorantului poate fi întrebuințat, după uscarea lui prealabilă, din nou ca agent de fluidizare.

Topirea alcalină a benzantronei (cu antracen)

Această variantă a fost executată în condițiile cantitative ale variantei anterioare, cu deosebirea că fenantrenul a fost înlocuit cu antracen. În tot timpul procesului, am observat sublimarea abundentă a antracenului, care antrenează chiar și cantități mici de colorant. Către sfîrșitul procesului, s-a constatat îngroșarea topiturii și, uneori, formarea de bulgări care îngreuiază agitarea masei de reacție și prezintă pericolul supraîncălzirilor locale. După prelucrarea topiturii, am obținut 5,2 g dibenzantronă, adică 65,6% din randamentul teoretic. Calitatea tinctorială a colorantului s-a dovedit a fi relativ bună în probele de vopsire a bumbacului.

Din cauza sublimării abundente în cursul procesului, cantitatea de antracen recuperat a fost relativ redusă.

Topirea alcalină a benzantronei (fără agent de fluidizare)

Într-o altă variantă, am lucrat în condiții similare, însă fără utilizarea vreunui agent de fluidizare. Am introdus 10 g bezantronă într-un amestec topit de 45 g hidroxid de potasiu și 8 g acetat de sodiu topit. Topirea a fost condusă în mod obișnuit și masa a rămas agitabilă pînă la sfîrșit. După prelucrarea topiturii am obținut 4 g dibenzantronă, adică puțin peste 50% din randamentul teoretic.

Purificarea fenantrenului recuperat

După recircularea de patru ori a fenantrenului în procesul de topire dibenzantronică, am introdus într-un pahar reziduul obținut la filtrarea soluției cadei dibenzantronei și, după adăugare de 50 cm³ solvent-nafta, am încălzit amestecul la 100°C. Această temperatură am menținut-o timp de 30 minute, agitînd continuu. Apoi, am lăsat să se răcească la temperatura obișnuită și am filtrat. După distilarea solventului, am recuperat 45 cm³ solvent - nafta și 21 g fenantren.

Bibliografie

1. Vorojțov N. N., *Bazele sintezei produșilor intermediari și a coloranților*, Editura Tehnică, București, 1954, 295.
2. Othmer D. A. și Leyes C. E., *Ind. Eng. Chem.* 33, 158, 1941.
3. * * * FIAT, *Final Reports*, nr. 1313, New York, 1948, vol. II, 108—109.
4. Reichel L., Warth E. și Bosică S., *Comunicare în ședința Academiei R.P.R.*, București, la 30.VI. 1955.
5. Reichel L., Palea R. și Hențiu D., *Protocol înaintat Academiei R.P.R.*, București și M. I. P. Ch., la 28.IV.1955.

DERIVAŢI CLORURAŢI AI CICLOPENTADIENEI CU ACŢIUNE INSECTICIDĂ

Ing. C. Popa

DESCOPERIREA acţiunii insecticide a DDT-ului (Lauger, Martin, Müller şi colab. 1939) şi a HCH-ului (Dupire şi Raucourt, 1941 — Slade şi colab. 1942), urmată — după cîţiva ani — de apariţia insecticidelor organofosforice, a constituit începutul unei noi „ere" în combaterea dăunătorilor.

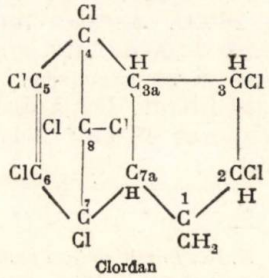
Insecticidele sintetice au înlocuit, în scurt timp, aproape complet produsele de origină vegetală folosite pînă atunci, disponibile în cantităţi limitate (piretrină, rotenonă).

În anul 1945 şi în anii următori, o nouă serie de insecticide organice clorurate se adaugă la cele existente; este vorba de şapte hidrocarburi clorurate ciclice, avînd una sau două „punţi" metilenice. Cu o singură excepţie, toate aceste insecticide se obţin cu ajutorul sintezei „dien" (Diels — Alder), folosind ciclopentadienă şi hexaclorciclopentadienă. Aceste produse au găsit o largă întrebuinţare în combaterea lăcustelor, a insectelor din culturile de bumbac, ca insecticide de sol şi în scopuri sanitare; ele se condiţionează sub formă de concentrate emulsionabile, de pulberi muiabile, de pulberi pentru prăfuit şi de soluţii, în diferite concentraţii.

În cele ce urmează, vor fi descrise insecticidele clorurate pe bază de ciclopentadienă, şi anume:

1. clordan; 2. heptaclor; 3. aldrina; 4. dieldrina; 5. isodrina; 6. endrina; 7. toxaphen.

1. CLORDAN



Clordan

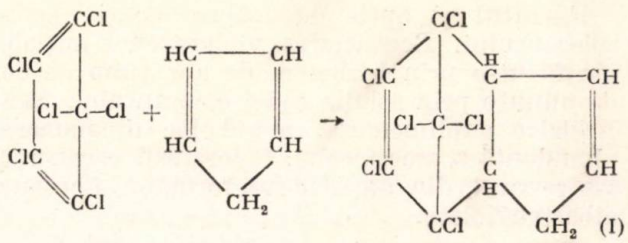
(2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 8-octaclor-4,7-endo-metilen-3a,4,7,7a-tetra-hidro-hidrinden).

Clordanul a fost sintetizat de Hyman în 1945 şi — independent de acesta — în acelaşi an, de Riemschneider, care au constat că această substanţă are proprietăţi insecticide pronunţate. Clordanul acţionează ca insecticid de contact, de ingestie şi — într-o măsură mai mică — de asfixie [4]. Este utilizat pentru combaterea muştelor, a ţînţarilor, a lăcustelor, a furnicilor şi a termitelor. Un important dăunător agricol, viermele sîrmă, este combătut în mod eficace cu clordan. De asemenea, este folosit în combaterea paraziţilor bovinelor şi ai ovinelor.

Clordanul este toxic pentru albine, de aceea se evită aplicarea lui în perioada de înflorire. Fiind sensibil la acţiunea alcaliilor, clordanul nu poate fi diluat cu substanţe alcaline, nici folosit în amestec cu sulfură de calciu, zeamă bordeleză, arseniat de calciu etc.

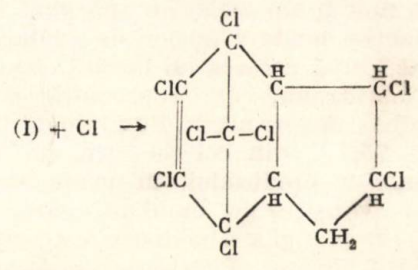
Metode de preparare

Din hexaclorciclopentadienă şi ciclopentadienă se obţine, printr-o sinteză dien, un aduct, 4, 5, 6, 7, 8,8 - hexaclor-4,7-endometilen-3a,4,7,7a-tetrahidro-indenul (I), denumit şi „Clorden":



Hexaclorciclopentadiena şi ciclopentadiena se introduc în proporţii molare de 1 : 1 [8]; se preferă să se lucreze fără solvent [10]. Aductul obţinut este solid şi se topeşte între 155—185°C. Randament = 94% [16]. După recristalizare din alcool metilic, aductul se topeşte între 170 — 180°C.

Clordenul se dizolvă în tetraclorură de carbon şi se clorurează cu clor gazos, la temperatura de 70°C, pînă ce greutatea soluţiei rămîne constantă [9].



După îndepărtatea solventului prin distilare, se obţine clordanul tehnic, sub forma unui lichid vîscos.

Proprietăţi fizice şi chimice

Produsul pur, obţinut prin distilarea în vid a produsului tehnic, este un lichid de culoare galbenă. Produsul tehnic este un lichid brun, vîscos, insolubil în apă şi cu o uşoară acţiune iritantă asupra căilor respiratorii; se dizolvă uşor în solvenţii organici obişnuiţi, iar spre deosebire de DDT, se dizolvă bine în petrol.

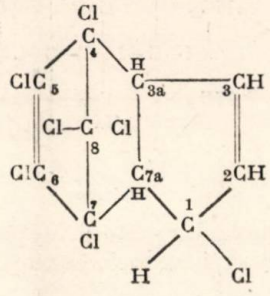
Produsul tehnic are următoarele constante fizice:

$$\text{p.f.}_{2mm} = 175°C\,;\ n_D^{25} = 1{,}56-1{,}57\,;\ d_4^{25} = 1{,}59-1{,}63.$$

Clordanul tehnic conţine 64—67% clor total şi este constituit din 60—75% substanţă activă şi 25—40% produşi secundari, cu structură chimică înrudită.

În prezenţa alcaliilor, clordanul cedează o moleculă de HCl si trece într-un produs fără acţiune insecticidă.

2. HEPTACLOR



Heptaclor

(1,4,5,6,7,8,8,-heptaclor-4,7-endometilen-3a 4,7, 7a tetrahidro-inden).

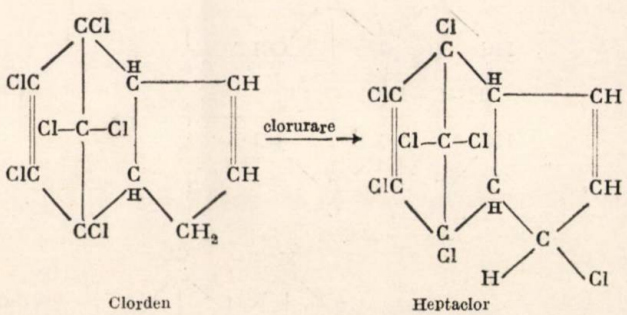
Heptaclorul este unul dintre produşii secundari care se găsesc, alături de clordan, în produsul tehnic. Izolarea lui din clordanul tehnic şi stabilirea activităţii sale insecticide a avut drept urmare fabricaţia sa pe scară industrială. Heptaclorul este un insecticid de contact şi ingestie, cu acţiune superioară faţă de aceea a clordanului.

Fiind rezistent la acţiunea alcaliilor, heptaclorul poate fi amestecat cu alte insecticide sau cu zeamă bordeleză.

Amestecul de heptaclor şi DDT este mult întrebuinţat în acţiunea de combatere a dăunătorilor din culturile de bumbac.

Metode de preparare

Heptaclorul se obţine prin clorurarea aductului obţinut din ciclopentadienă şi hexaclorciclopentadienă (clorden), în condiţii diferite faţă de acelea folosite la prepararea clordanului [12]:



Clorden Heptaclor

Clorurarea se efectuează, fie cu clorură de sulfuril, în prezenţa peroxidului de benzoil, în soluţie de tetraclorură de carbon, fie cu clor gazos în soluţie benzenică, în prezenţa unui catalizator (argilă). În acest ultim caz, clorurarea se efectuează la întuneric.

După terminarea clorurării solventul se distilă, obţinîndu-se astfel produsul tehnic.

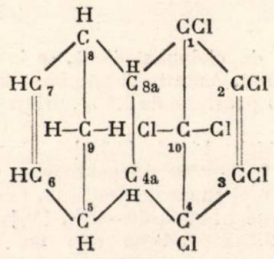
Proprietăţi fizice şi chimice

Produsul pur este o pulbere albă cu p.t. 95—96°C, insolubilă în apă şi solubilă în solvenţii organici uzuali.

Produsul tehnic este o substanţă cu aspect de ceară, de culoare brună care se topeşte între 46—74°C şi conţine 67—72% substanţă activă. Restul de 28—33% este constituit din substanţe cu formula asemănătoare, printre care şi clordan [14].

Spre deosebire de clordan, heptaclorul este stabil faţă de alcalii; de asemenea, este stabil la temperatură înaltă (160°C), la acţiunea luminii, a acizilor şi a oxidanţilor.

3. ALDRINA



Aldrina

(1,2,3,4,10,10-hexaclor-1,4,4a,5,8,-8a-hexahidro-1,4- endo-5,8-exo-di-metilen-naftalină).

Primele date asupra acţiunii insecticide a acestei substanţe au fost publicate în anul 1949 de Kearns, Weinmann şi Decker [6]. Produsul a fost denumit Aldrină, după numele lui K. Alder, unul dintre promotorii sintezei „dien" (O. Diels, K. Alder, 1928). Aldrina este un insecticid de contact şi de ingestie, utilizat pe scară largă pentru combaterea lăcustelor, a dăunătorilor culturilor de bumbac, în legumicultură etc. Este folosit în mari cantităţi pentru combaterea dăunătorilor din sol, unde are o bună remanenţă [19]. În ultimii ani, au început să se întrebuinţeze îngrăşăminte amestecate cu aldrină, realizîndu-se — prin introducerea lor simultană în sol o însemnată economie de manoperă.

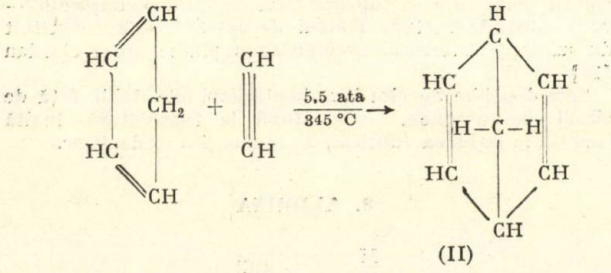
Acţiunea insecticidă iniţială a aldrinei este puternică, dar scade repede cu timpul, după trei săptămîni — în condiţiile de cîmp — devenind egală cu zero (insecticidul aplicat în sol are o remanenţă bună). De aceea, în culturile destinate alimentaţiei omului sau a animalelor, nu se admit tratamente cu aldrină, decît în cazul cînd sînt efectuate cel puţin cu trei săptămîni înainte de recoltare.

Fiind stabilită la acţiunea alcaliilor, aldrina poate fi întrebuinţată în amestec cu un mare număr de insecticide şi fungicide.

În amestec cu DDT, aldrina are o activitate insecticidă mult mai pronunţată, prezentînd fenomenul de sinergism. Este interesant faptul — neexplicat pînă acum, că sinergismul apare numai cînd cantitatea de aldrină din amestec este mai mare decît aceea de DDT; în caz contrar, se observă o acţiune antagonistă.

Metode de preparare

Într-o primă fază, se obține din ciclopentadienă și din acetilenă, printr-o sinteză „dien", biciclo-[2,2,1]-2,5-heptadiena (II):



(II)

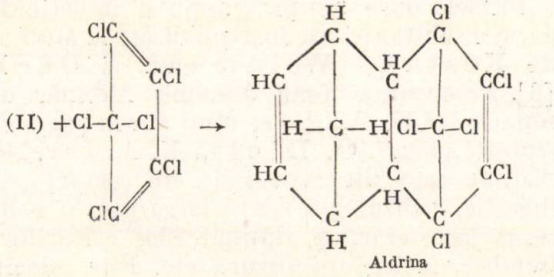
Pentru un mol de ciclopentadienă, se introduc în reacție doi moli de acetilenă. Amestecul este lăsat să treacă timp de două minute sub o presiune de 5,5 at, printr-o țeavă încălzită la 345°C.

Se obține, astfel, biciclo-[2,2,1]-2,5-heptadiena, cu un randament de 32% față de ciclopentadiena consumată [18].

Cu un exces și mai mare de acetilenă, folosind și solvenți, randamentul ajunge pînă la 60—65% [18].

Biciclo-[2,2,1]-2,5-heptadiena este un lichid cu următoarele constante: p.f. 89 - 89,5°C [5]: $d_4^{20} = 0{,}9056$ [15]; $n_D^{20} = 1{,}4685-1{,}4720$[7].

Din biciclo - [2,2,1] - 2,5 - heptadienă (II) și din hexaclorciclopentadienă, se obține aldrina:



Aldrina

Raportul molar dintre biciclo-[2,2,1]-2,5-heptadienă și hexaclorciclopentadienă este de 3 : 1. Reacția are loc la temperatură de 85—90°C și durează 16—18 ore. Se lucrează la o presiune inferioară presiunii atmosferice (630 mm col. mercur) [11].

După terminarea reacției, se îndepărtează, prin distilare, excesul de biciclo-[2,2,1] - 2,5-heptadienă obținîndu-se în felul acesta aldrina tehnică.

Proprietăți fizice și chimice

Substanța pură se prezintă sub formă de cristale mol, cu p.t. 104—104,5°C; este insolubilă în apă, puțin solubilă în alcooli și solubilă în hidrocarburi alifatice și aromatice, în acetonă, în tetraclorură de carbon, în dicloretan și în acetat de amil.

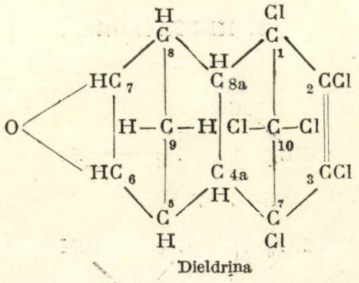
Produsul tehnic este o substanță brună, cu aspect de ceară, cu p.t. 90°C și conține 78% substanță activă. Unele impurități pot provoca formarea lentă de acid clorhidric în timpul depozitării, fapt pentru care se adaugă — ca stabilizator — epiclorhidrină.

Spre deosebire de DDT, HCH și clordan, aldrina este foarte stabilă în prezența alcaliilor. De asemenea, este stabilă și la acțiunea acizilor anorganici (cu excepția celor halogenați) sî a halogenurilor metalice.

Dubla legătură din inelul nehalogenat este reactivă; aldrina adiționează ușor clor sau brom, acizi halogenați anorganici și alcooli în prezență de catalizatori acizi. Este sensibilă la acțiunea permanganatului de potasiu și a altor oxidanți.

Deoarece fiecare dintre cele două inele din molecula aldrinei poate exista atît în forma „endo", cît și în forma „exo", teoretic este posibilă existența a patru stereoizomeri: exo, exo; exo, endo; endo, exo; endo, endo. Principiul activ al aldrinei este stereoizomerul endo-exo.

4. DIELDRINA



Dieldrina

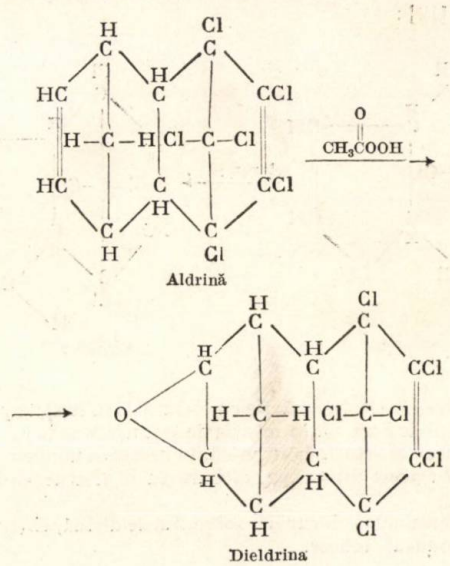
(1,2,3,4,10,10-hexaclor - exo-6,7 -epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-endo-5,8-exo-di-metilen-naftalină).

Dieldrina a fost descrisă prima dată în anul 1948 de Kearns [6] sub numele de „Compound 497" și este epoxidul aldrinei. A fost denumită „Dieldrină", după numele lui Diels, din aceleași considerente ca și aldrina.

Dieldrina este un insecticid de contact și de ingestie, cu o bună remanență și cu o toxicitate inițială față de insecte, superioară aceleia a DDT-ului; datorită bunei remanențe, este folosită în regiunile tropicale. Dieldrina este folosită, pe scară largă, împotriva dăunătorilor din culturile de bumbac, în legumicultură și în scopuri sanitare. Toxicitatea dieldrinei față de țînțari este superioară toxicității DDT-ului; în doze de 0,2—0,3 g/m², dieldrina are o remanență de patru luni, în timp ce pentru a obține același efect cu DDT, sînt necesare doze de 2—3 g/m² [1]. Dieldrina poate fi întrebuințată în amestec cu alte insecticide și fungicide, fiind rezistentă la acțiunea acizilor și a alcaliilor.

Metode de preparare

Dieldrina se obține prin acțiunea acidului perbenzoic sau a acidului peracetic asupra aldrinei:



Aldrină

Dieldrina

Reacţia are loc în cloroform; se lucrează cu un exces de 5% de peracid. Soluţia se lasă la temperatura camerei timp de 24 de ore; după neutralizare cu alcalii, se îndepărtează solventul prin distilare în vid şi se obţine produsul tehnic cu randament cantitativ [11].

Proprietăţi fizice şi chimice

Substanţa pură se prezintă sub formă de cristale albe cu p.t. 175—176°C. Produsul tehnic are p.t. 150°C şi conţine 76% substanţă activă. Dieldrina este insolubilă în apă, puţin solubilă în hidrocarburi alifatice şi solubilă în benzen, în xilen, în tetraclorură de carbon, în dicloretan, în acetat de amil etc.

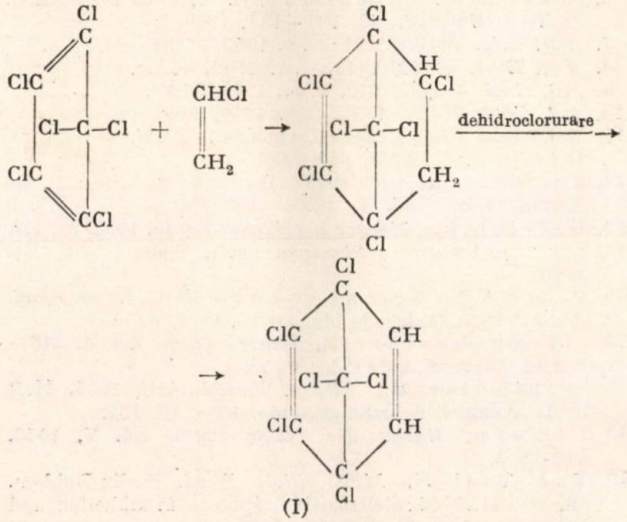
Grupa epoxi — făcînd abstracţie de reacţiile specifice — este destul de stabilă. Cu acizi minerali halogenaţi concentraţi la fierbere, se obţine halogenhidrina corespunzătoare. Dieldrina este stabilă în prezenţa alcaliilor şi a acizilor minerali diluaţi.

5. ISODRINA

Isodrina este stereoizomerul endo-endo al aldrinei şi are o acţiune insecticidă asemănătoare cu a acesteia.

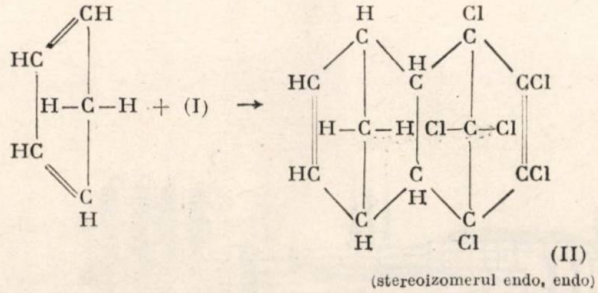
Metode de preparare

Din hexaclorciclopentadienă şi clorură de vinil se obţine produsul intermediar 1,2,3,4,5,7,7,-heptaclor-biciclo-[2,2,1]-2,-heptena, o substanţă solidă cu p.t. 125—136°C, care — prin dehidroclorurare — trece în hexaclorbiciclo-[2,2,1]-2,5-heptadienă (I);



(I)

Prin tratarea acestui produs cu ciclopentadienă, se obţine isodrina (II)



(II)

(stereoizomerul endo, endo)

Proprietăţi fizice şi chimice

Isodrina este o pulbere albă, cristalină, care se topeşte la 240—242°C. Ca şi aldrina, este stabilă faţă de alcalii.

6. ENDRINA

Endrina este stereoizomerul endo-endo al dieldrinei. Este un insecticid cu acţiune pronunţată, utilizat în culturile de bumbac, de tutun, de orez, de cafea, cum şi în pomicultură.

Este remarcabilă o nouă utilizare a endrinei şi a toxaphenului, şi anume combaterea şoarecelui de pădure (*Microtus Agrestis L*), propusă şi experimentată cu rezultate surprinzător de bune de către Schindler [17].

Metode de preparare

Endrina se obţine, prin acţiunea peracizilor asupra isodrinei, în aceleaşi condiţii în care se obţine dieldrina din aldrină.

Proprietăţi fizice şi chimice

Endrina este o pulbere albă, cristalină, care se topeşte la 245°C (cu descompunere), insolubilă în apă, solubilă în solvenţi organici. Este stabilă faţă de alcalii, însă în prezenţa acizilor trece într-un produs fără acţiune insecticidă.

7. TOXAPHEN

Deşi toxaphenul nu este un derivat al ciclopentadienei, din cauza structurii sale chimice şi a acţiunii insecticide, asemănătoare cu aceea a substanţelor descrise anterior, a fost înglobat în categoria acestora. Toxaphenul acţionează, în primul rînd, ca insecticid de ingestie; are şi o uşoară acţiune de contact. Acţiunea insecticidă este lentă, dar are o remanenţă destul de bună (3—4 săptămîni).

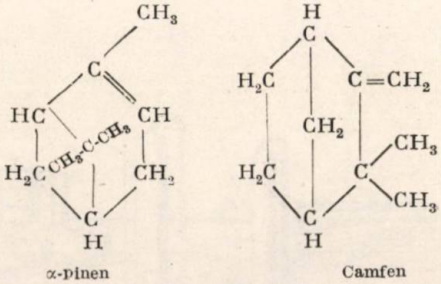
În sol este descompus de microorganisme. Este utilizat în culturile de bumbac, de sfeclă de zahăr, de trestie de zahăr, de cartofi etc. Printre insectele sensibile la acţiunea toxaphenului, se numără musca de casă, ţînţarul, molia şi gîndacul de colorado.

Toxaphenul nu este toxic pentru albine, însuşire extrem de preţioasă pentru un insecticid, deoarece permite efectuarea tratamentelor şi în timpul înfloririi.

Fiind sensibil la acţiunea alcaliilor toxaphenul este compatibil numai cu insecticide şi fungicide neutre.

Metode de preparare

Toxaphenul se obţine prin clorurarea camfenului, un produs de izomerizare al α-pinenului, componentul principal al uleiului de terebentină:



α-pinen Camfen

Camfenul se dizolvă în tetraclorură de carbon şi se introduce clor gazos, pînă ce conţinutul în clor al produsului clorurat

atinge 67—69%. În timpul clorurării, se iradiază soluţia cu raze ultraviolete. Se îndepărtează apoi solventul prin distilare şi se obţine toxaphenul, a cărui formulă exactă nu este cunoscută pînă în prezent.

Cercetări recente au arătat că uleiurile de terebentină obţinute din coniferele ce cresc în ţara noastră, conţin o cantitate suficient de mare de fracţiuni pinenice, care pot fi folosite pentru prepararea de insecticide clorurate de tipul toxaphenului [3].

Este, de asemenea, interesant de remarcat că — încă înaintea celui de-al doilea război mondial — derivaţi cloruraţi ai terpenelor au fost folosiţi în U.R.S.S. ca insecticide, în special în scopuri sanitare [13].

Proprietăţi fizice şi chimice

Toxaphenul se prezintă sub forma unui produs ceros galben, cu miros plăcut, care se topeşte între 65—90°C. Este insolubil în apă, solubil în hidrocarburi alifatice şi aromatice, în acetonă şi în tetraclorură de carbon. Toxaphenul este constituit dintr-un amestec de izomeri cu formulă necunoscută şi conţine 67—69% clor, ceea ce corespunde unei formule empirice aproximative $C_{10}H_{10}Cl_8$.

Sub acţiunea căldurii, a razelor ultraviolete şi a alcaliilor, toxaphenul elimină o moleculă de acid clorhidric. În prezenţa umidităţii, produsele comerciale pe bază de toxaphen corodează ambalajele metalice; se presupune că fierul catalizează dehidroclorurarea, ca şi în cazul DDT-ului.

*

Insecticidele descrise, denumite şi „dienice", au ocupat — în scurt timp — un loc de frunte printre produsele destinate combaterii dăunătorilor.

Tabela următoare arată producţia insecticidelor organice clorurate — DDT, HCH şi „dienice" — în S.U.A., în anii 1952—1955.

Tabela 1

PRODUCŢIA INSECTICIDELOR ORGANICE CLORURATE ÎN S.U.A. [2], ÎN ANII 1952—1955 (ÎN UNITĂŢI A 1 000 l b)

Numele produsului	1952	1053	1954	1955 [2]
HCH [1]	85 090	57 363	76 934	54 995
DDT	99 929	84 366	97 198	125 134
Insecticide „dienice"	49 000	29 000	45 160	68 000

1) Fără lindan
2) date preliminarii

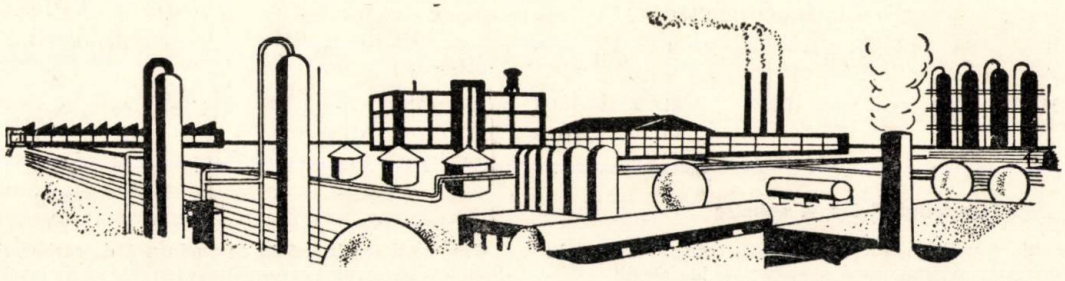
După cum se vede, în 1955, producţia insecticidelor „dienice" a înregistrat o sensibilă urcare, depăşind producţia de HCH.

În momentul de faţă, se impune pretutindeni necesitatea de a se evita apariţia speciilor de insecte rezistente, prin folosirea alternativă a unui număr variat de insecticide. Insecticidele „dienice", lărgind gama insecticidelor clorurate, constituie noi arme în lupta împotriva dăunătorilor susceptibili de a deveni insecticido-rezistenţi.

Pentru ţara noastră, cu mari suprafeţe acoperite de culturi agricole, ameninţate de numeroşi dăunători, orice armă nouă în arsenalul de combatere trebuie folosită fără întîrziere. Dacă ţinem seama şi de faptul că materiile prime, *n*-pentan şi clor nu ne lipsesc, credem că fabricarea în ţara noastră a insecticidelor „dienice" este nu numai posibilă, dar şi necesară.

Bibliografie

1. Annecke, *D.H·S Review of Appl. Entomology*, B, 1955, IV, 51.
2. * * *, *Agricultural Chemicals*, 1956, 6, 38.
3. Bodea C., Tamaş V., Kolosy E *Revista de Chimie*, 1956, nr. 7, 423—426.
4. Focaccia, S., *Chimica*, 1951, 6, 223.
5. Hine J., Brown J. A., Zalkow L. H., Gardner W. E., Hine M., *J. Am. Chem. Soc.* 77, 594, 1955.
6. Kearns C. W., Weiman C. J., Decker G. C. *J. Econ. Entomol.*, 42, 127—131, 1949.
7. *Pat. Belg.* 498176/1951; *C.A.* 1955, 372a.
8. *Pat. Engl.* 61 931/1948, *C.A.* 1949, 4693c.
9. *Pat. Engl.* 618432/1949, *C.A.*, 1949, 5796i.
10. *Pat. Engl.* 714869/1954, *C.A.* 1956, 402b.
11. *Pat. Franc.* 978348/1948; Ulmann, *Enzycl. der Techn. Chem.*, vol. V, 1953, 483—486.
12. *Pat. U.S.A.* 2576666/1949; Ullmann, *Enzycl. der Techn. Chem.*, vol. V, 1953, 483—486.
13. Petrich K., *Magyar Kemikusok Lapja*, 1955, nr. 1,7.
14. * * * *Phytriatrie — Phytopharmacie*, Tome 5, nr. 1,4, 1956).
15. Plate A. F., Prianisnicova M. A., *Izvest. Akad. Nauk* SSSR, Otdelenie him. nauk, 1956, nr. 6
16. Riemschneider R., *Osterr. Apoth. Ztg.* 6, 248—250, 1952. C.A. 1953, 6353h.
17. Schindler U., *Allgem. Fortzeitschrift* 1955, Heft 33/34, Anzg. f. Schädlingskunde, 1956, 10, 161.
18. Ulmann, *Enzycl. der Techn. Chem.* vol. V, 1953, 842—813.
19. Van Tiel N, *Mittl. Biol. Bund.* Berlin-Dahlem, 83, 38—44, 1955; Zeitschrift f. Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz, Heft 2,125, 1956.



PROGRESE ÎN DOMENIUL FIBRELOR SINTETICE

Ing. G. Kirmaier

INDUSTRIA fibrelor sintetice a ajuns în faza de maturitate. Aceasta rezultă atît din cifrele de producţie actuală şi din dezvoltările viitoare planificate, cît şi din faptul că au apărut numeroşi adversari ai acestei variate categorii de fibre relativ noi. În general, atunci cînd o industrie este în fază incipientă, se comentează numai succesele ei. Cînd producţia acestei industrii ia amploare, mai ales dacă produsele sînt bunuri de consum care ating masa mare de consumatori, cînd noua industrie lezează sau pare să lezeze anumite interese, apar critici justificate sau nejustificate.

Fibrele sintetice, afară de o serie de proprietăţi extrem de favorabile, care se traduc — în fond — prin creşterea în proporţii importante a durabilităţii produselor ce se obţin, mai au şi multe caracteristici defavorabile dintr-un anumit punct de vedere, care se traduc printr-o oarecare lipsă de confort la purtare şi, uneori, printr-un tuşeu şi printr-un aspect mai puţin agreabil.

În timp ce marele domeniu al articolelor tehnice va deveni din ce în ce mai mult apanajul fibrelor sintetice, în domeniul îmbrăcămintei trebuie să se ţină seama că problemele de confort şi de aspect au, uneori, importanţă mai mare decît problemele de durabilitate. Dacă analizăm lucrurile din acest punct de vedere, ajungem la următoarele două concluzii :

a) Dezvoltarea producţiei de fibre sintetice nu este o modă sau o speculaţie industrială. Faţă de creşterea populaţiei globului (cu circa 40 000 000 de locuitori pe an) şi, implicit, a necesităţilor populaţiei (consumul de fibre pe cap de locuitor a crescut de la 3,8 kg în 1950 la 4,37 kg în 1955), nu există altă soluţie, excluzînd pe cea a fibrelor artificiale, decît folosirea pe scară din ce în ce mai mare a fibrelor sintetice. În ce priveşte producţia de fibre de lînă şi de bumbac, o mărire apreciabilă a ei nu poate fi realizată decît în dauna rezervelor noastre alimentare.

Fibrele sintetice vor deveni, aşadar, una dintre materiile prime de cea mai mare pondere ale industriei textile. Astăzi, ele reprezintă numai circa 3% din consumul mondial de fibre, dar această proporţie, pînă în perioada 1975—1980, se va ridica la 20—40% (în această privinţă părerile sînt împărţite). Pentru a ilustra această afirmaţie, este suficient să dăm numai cîteva date statistice concludente :

În perioada 1955—1960, producţia de fibre sintetice va creşte anual în U.R.S.S. de la circa 8 000 t la circa 45 000 t.

În principalele ţări capitaliste producătoare de fibre sintetice, creşterea din anii 1955—1957 este redată în tabela 1 în tone [1].

Tabela 1

Tara	Anul		
	1955	1956	1957 (Producţia prezumată)
Canada	6 840	13 590	15 855
Franţa.	12 231	18 890	27 361
R.F.G.	11 597	15 855	22 650
Italia	8 607	20 068	20 385
Japonia	16 172	33 431	45 844
Anglia	20 838	36 240	45 300
S.U.A.	171 823	216 534	255 492
Total mondial	254 631	365 118	448 829

b) Industria textilă nu a folosit în mod suficient de raţional şi nu a prelucrat în cele mai bune condiţii fibrele sintetice. Industria textilă a realizat mult mai puţin în acest domeniu, decît industria chimică de sinteză, ceea ce — de fapt — este şi normal, ţinînd seama de nivelul său tehnic şi de posibilităţile de cercetare, mai reduse decît ale industriei chimice.

Este adevărat că industria textilă a avut circumstanţe atenuante. În timp ce sintezele polimerilor au fost fructul unor cercetări îndelungate, problemele de prelucrare şi de finisare au trebuit să fie rezolvate brusc, cu utilajele avute la dispoziţie, sub presiunea stocurilor de fibre sintetice livrate de către filaturi. Apoi, un alt factor care a contribuit la dezorientarea industriei textile a fost avalanşa de diferite clase de fibre sintetice, cu caracteristici diferite, care impuneau stabilirea unor metode speciale de prelucrare. Din fericire însă, producţia de noi tipuri de fibre, chiar dacă nu s-a oprit de tot, a început — totuşi — în ultimii ani a se practica într-un ritm mai lent.

În domeniul prelucrării şi, în special, în cel al finisării, al confecţiei şi al stabilirii de contexturi folosind fibre sintetice, industria textilă mai are foarte mult de făcut, dar şi-a propus ca pe viitor să recupereze întîrzierea pe care o are comparativ cu industria producătoare de fibre sintetice.

Folosirea, cu un succes atît de strălucit, a fibrelor supra-elastice, care păstrează caracteristicile valoroase ale fibrelor sintetice, fără a mai prezenta însă caracteristicile defavorabile, este un exemplu a ce se poate obţine prin stabilirea de tehnologii speciale de prelucrare.

Metoda în care s-au pus mari speranţe, modificarea polimerilor filabili prin bloc-copolimerizare sau copolimeri grefaţi, nu a dat pînă în prezent rezultatele practice scontate.

I. PRÓGRESE IN DOMENIUL PRINCIPALELOR CLASE DE FIBRE SINTETICE

A. Fibre poliamidice

a) *Reţele cord din fire poliamidice.* Introducerea pe scară largă a reţelelor cord de poliamide şi pentru anvelope de autovehicule, nu numai pentru anvelope de avioane, ca pînă acum cîtva timp, constituie un important succes pentru fibrele poliamidice.

Unul dintre primele domenii în care s-a încercat încă de la început folosirea firelor poliamidice a fost acela al reţelelor cord, datorită rezistenţei lor foarte ridicate la rupere, la frecare şi la îndoiri repetate. Rezultatele practice au fost însă proaste şi timp de cîţiva ani nu au mai fost fabricate reţele din fire poliamidice din cauza întinderii lor mari, care cauza încălziri excesive în timpul rulajului.

Prin etirarea la cald a cablurilor, s-a reuşit să se micşoreze, în proporţii însemnate, valoarea întinderii şi, ca urmare, rezultatele de rulaj au devenit favorabile. Astăzi, costul pe km al unei anvelope cu cord poliamidic este mai redus cu 15% faţă de acela al unei anvelope cu cord viscoză, ţinînd seama de durata de rulaj mai mare şi de cantitatea mai redusă de cablu necesară (1 kg nylon este echivalent cu 1,6 kg viscoză) [2].

Aceste considerente explică dezvoltarea producţiei de reţele cord în S.U.A.

Tabela 2

Felul fibrei	Anul									
	1953		1954		1955		Trim. I 1956		Trim. II 1956	
	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%
Cord bumbac	7	3,3	6	3,9	7	3,3	1	2,1	1	22
Cord viscoză	196	92,9	134	87	185	86	40	85,1	37	82,2
Cord nylon	8	3,8	14	9,1	23	10,7	6	12,8	7	15,6
Total	211		154		215		47		45	

b) *Fibre poliamidice cu secţiunea profilată.* Pentru a evita sau a atenua unele dintre dezavantajele fibrelor poliamidice, s-a pus la punct în anul 1955 un tip de filieră, care să permită obţinerea de fibre cu secţiunea profilată (fig. 1). Această metodă a fost perfecţionată şi astăzi se obţin în plus fibre fără miez, în formă de benzi (fig. 2) [3]. Important este faptul că, în operaţia de etirare, secţiunile profilate se menţin.

c) *Poliamidele filabile care pot, totuşi, forma structuri tridimensionale* [4]. Se pot obţine poliamide prezentînd o reţea macromoleculară tridimensională prin policondensarea unor monomeri cu un număr de funcţiuni mai mare decît doi, ca de exemplu monomerul trifuncţional:

$$HO-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_{10}-COOH.$$

Răşina tridimensională, care rezultă prin policondensare, are concomitent şi constituţia

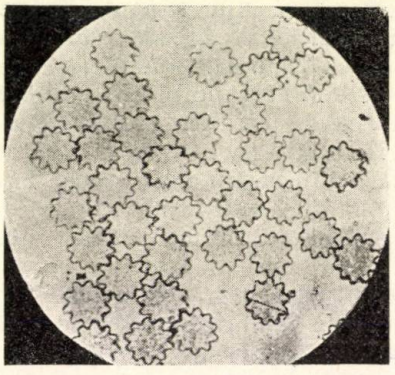


Fig. 1

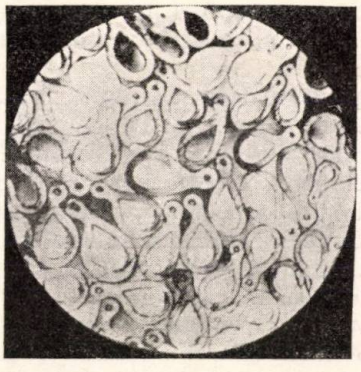


Fig. 2

unei poliamide şi pe aceea a unui poliester. Ideea care stă la baza cercetărilor constă în separarea reacţiei de poliamidificare de reacţia de esterificare, obţinîndu-se astfel în prealabil poliamide filabile, şi — apoi — în crearea de punţi transversale prin intermediul grupelor hidroxil. În felul acesta, ar rezulta — prin etirare la rece — un fir bine orientat şi ulterior, prin încălzire, formîndu-se punţi transversale, caracteristicile fizico-mecanice ale firului ar fi considerabil îmbunătăţite.

În acest scop, s-a studiat policondensarea hexametilendiaminei cu acidul α, α'-dihidroxiadipic. Reacţia de policondensare se conduce ca pentru poliamida 66. Urmărind mersul reacţiei prin determinarea spectrelor de absorbţie în infraroşu, se dovedeşte că se formează aproape exclusiv legături poliamidice:

$$-NH-(CH_2)_6-NH-CO-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CO-$$

polimer filabil și etirabil la rece în proporție de 500%.

Tot pentru obținerea poliamidelor filabile care formează structuri tridimensionale, se folosesc diaminoacizii (funcțiunea amină secundară fiind intercalată între grupele metilenice), cu următoarea structură [5]:

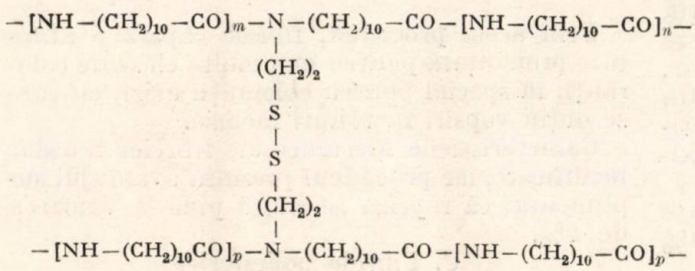
$$H_2N-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-COOH$$

n având valorile 4,5—8

m având valorile 1,2—11.

d) *Poliamide cu structură similară cu aceea a keratinei* [6]. S-a experimentat introducerea punților de sulf în poliamide, în scopul de a le conferi caracteristicile lînii. S-a pornit de la ideea obținerii de poliamide cu funcții — SH laterale, pentru a le putea fila și etira și pentru a forma apoi, prin oxidare, punțile de sulf caracteristice keratinei.

Prin copolimerizarea acidului aminoundecanoic cu acidul bis-[*N*-(β-tioetil) ω-amino-undecanoic], se obțin poliamide cu punți transversale de sulf:



Aceste copolicondesate, conținînd 1—3% punți de sulf, obținute prin încălzire timp de șase ore la 192°C, au punctul de topire 190°C și o greutate moleculară de circa 30 000. Ele pot fi filate din topitură și etirate la rece.

Prin reducere, se obțin fibre cu caracteristici fizico-mecanice modificate, iar prin reoxidare caracteristicile inițiale reapar în oarecare măsură.

Aceste cercetări vor conduce poate la obținerea de poliamide care să înlocuiască lîna, așa după cum poliamidele liniare au înlocuit mătasea naturală.

e) *Noi tipuri de fibre poliamidice* [7, 8]. Noua clasă de poliamide se caracterizează prin faptul că diacidul folosit este acidul oxalic, iar diamina hexametildiamina mono sau disubstituită cu radicali metili în poziție 2, 3, 4 sau 5.

Elementul structural are constituția următoare:

$$-NH-CO-CO-NH-CH_2-CR_2-CR_2-CR_2-CR_2-CH_2-$$

în care unul sau doi R reprezintă grupa metil, iar ceilalți R reprezintă atomi de hidrogen.

Poliamidele rezultate se caracterizează printr-o termostabilitate foarte bună și printr-o rezistență ridicată la hidroliză acidă. Punctele de înmuiere se situează între 215—280°C.

Fibrele au o rezistență foarte bună la acțiunea luminii — ceea ce este foarte important — și au o elasticitate de volum similară cu aceea a lînii.

De asemenea, profitînd de realizările din domeniul poliesterilor, s-au obținut poliamide conținînd nuclee aromatice prin policondensarea *m*-xilendiaminei cu acidul adipic și a izoftalatului de butil terțiar cu hexametildiamină. Fibrele rezultate prezintă caracteristici foarte interesante.

f) *O nouă metodă de formare și de filare a fibrelor poliamidice* [9]. O soluție 10% clorură de adipil în clorbenzen se extrude printr-o filieră, cu viteza de 0,1 g/min într-o soluție de hexametilendiamină la 25°C. Poliadipatul de hexametilendiamină, care se formează instantaneu, se înfășoară pe bobine sub formă de fire. Urmează spălarea cu alcool metilic. Acest proces de filare, neobișnuit pentru fibrele sintetice, se caracterizează prin faptul că formarea fibrelor are loc printr-o reacție chimică între soluția ce se filează și baia de coagulare, similar cu fenomenul ce are loc la formarea fibrelor de viscoză.

Procedeul este valabil și pentru clorurile altor diacizi (sebacic, tereftalic) și ale altor diamine sau amestecuri de diamine.

B. Fibre de nitril poliacrilic

Datorită bazei largi de materii prime și metodelor simple de sinteză, se execută numeroase cercetări în vederea îmbunătățirii caracteristicelor fibrelor și a perfecționării metodelor lor de formare, această fază a procesului de producție (solvenți scumpi și băi de coagulare) cauzînd o însemnată ridicare a prețului de cost.

În momentul de față, s-a renunțat provizoriu la producerea de fire, iar fibrele obținute au rezistențe relativ reduse (1,5—2,5 g/den) și alungiri mari. Ele au o comportare superioară la purtare, comparativ cu vechile fibre, caracterizate prin rezistențe mari (4—5,5 g/den) și prin alungiri sub 20%.

S-au pus la punct metode de obținere a fibrelor cu o nuanță mai albă și mai ușor de vopsit, fibre de finețe mare (1 den) sau cu titru ridicat (15—20 den) și s-au perfecționat mult procedeele de vopsire în masă [10].

a). Procedee noi pentru filarea fibrelor de nitril poliacrilic din soluții.

1. *Adaos de formol la dimetilformamidă* [11]. În prezent, se folosește ca solvent al polimerului dimetilformamidă. Dacă nu se iau însă precauțiuni speciale, există riscul ca structura fibrelor rezultate să fie inegală. În metoda de filare pe cale umedă, dimetilformamida reziduală poate precipita în interiorul fibrelor sub formă de

particule foarte fine, care înrăutăţesc proprietăţile fizice ale fibrelor.

Noua metodă de filare preconizează folosirea unui amestec de 9 p dimetilformamidă şi 1 p dipropilformol, în loc de dimetilformamidă. Polimerul se dizolvă în proporţie de 25% la temperatura de 115°C în acest amestec de solvenţi.

Filarea se face prin metoda uscată la 180°C sau prin metoda umedă la 120°C, folosind drept baie de coagulare apa rece. Etirarea filamentelor se poate face pînă la raportul de 1/10 şi se realizează mai uniform, obţinîndu-se fibre cu rezistenţe şi cu alungiri îmbunătăţite.

Fibrele foarte lucioase care se obţin prin acest procedeu se deosebesc net de fibrele mate, rezultate prin folosirea dimetilformamidei singure drept solvent.

2. *Dizolvarea polimerului în acid azotic* [12]. Polimerul se dizolvă în acid azotic 62—65% la o temperatură care să nu depăşească 50°C. Se pot folosi, de asemenea, amestecuri de acid azotic şi nitrometan.

Extruderea se face în apă. Dacă se filează la temperaturi mai reduse decît 17°C, se obţin fibre lucioase, pe cînd dacă se lucrează peste 20°C rezultă fibre cu aspect mat. În acest caz, suprafaţa este poroasă, fără însă ca rezistenţa la rupere să fie mai redusă. Acest mod de matizare este mai avantajos decît folosirea bioxidului de titan.

Soluţiile de nitril poliacrilic (cu o greutate moleculară de circa 60 000) în acid azotic 59% sînt stabile cel puţin 100 de ore la 15°C.

3. *Dizolvarea polimerului în nitrometan* [13]. Nitrilul poliacrilic se dizolvă în nitrometan şi se coagulează tot în băi care conţin nitrometan, ceea ce uşurează foarte mult recuperarea solventului.

4. *Dizolvarea polimerului în carbonat de etilenă* [14]. Polimerul se dizolvă în carbonat de etilenă, care conţine 2,5—18,5% apă, iar baia de coagulare este o soluţie de carbonat de etilenă 10—50%.

5. *Dizolvarea polimerului în soluţii saline* [15]. De cîţiva ani, se preconizează folosirea diferitelor soluţii saline pentru dizolvarea nitrilului poliacrilic.

În tabela 3, se poate vedea capacitatea de dizolvare a diferiţilor cationi şi anioni.

Fiecare grup de cationi constituie un solvent cu anionul de pe acelaşi rînd şi un nesolvent cu anionii de pe rîndul inferior. Pentru dizolvare, se folosesc soluţii care conţin circa 30% dintr-un solvent şi 25% dintr-un nesolvent.

Tabela 3

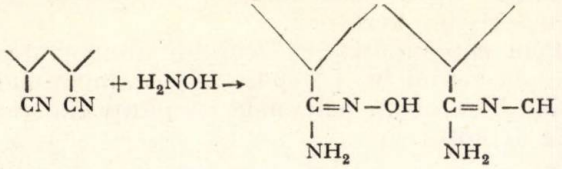
Cationii în ordinea crescîndă a capacităţii de dizolvare	Anionii în ordinea crescîndă a capacităţii pe dizolvare.
K^+	
Fe^{3+}	
Pb^{2+}	SCN^-
NH_4^+	
Cd^{2+}	
Al^{2+}	
Na^+	J^-
Ba^{2+}	
Ca^{2+}	
Li^+	Br^-
Mg^{2+}	
Ga^{3+}	
Sb^{3+}	Cl^-
In^{3+}	
Tl^{3+}	
Sn^{4+}	
Zn^{2+}	NO_3^-
Ag^+	
Ni^{2+}	
Co^{2+}	SO_4^{2-}
Mn^{2+}	

b) Filarea în stare păstoasă a nitrilului poliacrilic [16].

Nitrilul poliacrilic se gelifică cu 30—60% dimetilformamidă, carbonat de etilenă ciclizat, *m*- sau *p*-nitrofenol şi se filează după ce se încălzeşte la 130°C (filiera este menţinută la 168°C). Se foloseşte o presiune de 105 at.

c) O nouă metodă pentru vopsirea fibrelor de nitril poliacrilic [17].

Procedeul constă în tratarea prealabilă a fibrelor cu hidroxilamină. Prin acest tratament, afinitatea fibrelor pentru coloranţi creşte în mare măsură, ceea ce se explică prin următorul mecanism :



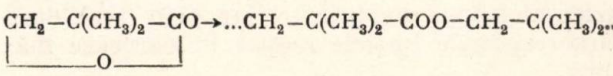
Prin acest procedeu, fibrele capătă o afinitate pronunţată pentru mai multe clase de coloranţi, în special pentru coloranţii acizi, cu care se obţin vopsiri în tonuri închise.

Caracteristicile mecanice ale fibrelor nu sînt modificate, iar procedeul prezintă avantajul suplimentar că repriza se ridică pînă la valoarea de 4%.

C. Fibrele poliesterice

a) Noi tipuri de fibre poliesterice.

1. *Fibre pe bază de α : α'-dimetil-β-propil-lactonă* [18]. Monomerul se polimerizează conform schemei :



Un rol foarte important îl joacă catalizatorul. Cele mai bune rezultate se obţin cu amine terţiare, ca, de exemplu, hexametilentetramină, tetrametilhexametilendiamină, dimetilamină.

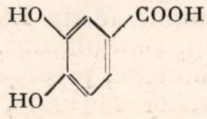
Polimerizarea are loc la temperaturi care nu depăşesc 100°C, ceea ce este extrem de avantajos, prin faptul că se evită riscurile de descompunere a polimerului, ca în cazul politereftalatului de etilenglicol.

Fibrele se etirează la rece, au punctul de topire 236—237°C şi au o bună afinitate pentru coloranţi.

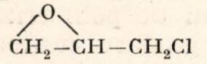
2. *O fibră poliesterică obţinută din reziduurile de fabricaţie ale celulozei* [19]. Este cunoscut că, la fabricarea celulozei, rezultă cantităţi enorme de produşi pe bază de lignină. Din lignină se prepară — prin metode cunoscute — vanilina, pe baza căreia s-a obţinut o nouă fibră poliesterică, caracterizată printr-o afinitate satis-

făcătoare față de coloranți, printr-o elasticitate ridicată și printr-o rezistență de circa 4—5 g/den. Această realizare poate avea consecințe foarte importante, datorită abundenței materiei prime (pentru 1 kg celuloză avem circa 1/2 kg lignină).

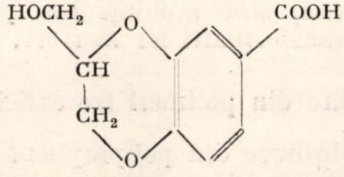
Din vanilină se obține acidul protocatechic :



care, prin condensare cu epiclorhidrina



în prezența hidroxidului de sodiu formează un oxiacid :



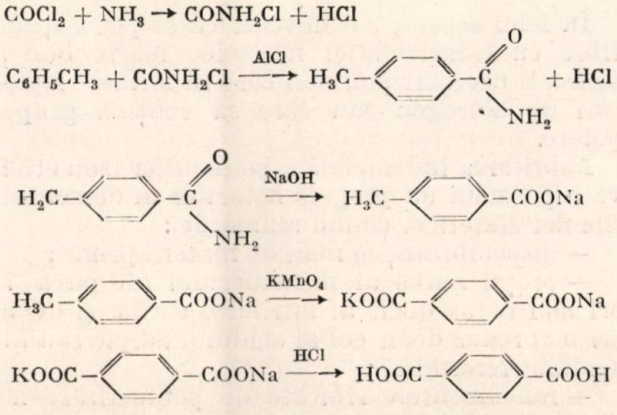
polimerizabil la temperatura de 270°C.

Polimerul se filează din topitură.

b) *Obținerea acidului tereftalic din toluen.*

Dezvoltarea producției de fibre poliesterice este stînjenită de cantitățile relativ reduse de *p*-xilen, pe care le avem la dispoziție. Aceasta explică numeroasele lucrări care se fac în domeniul obținerii acidului tereftalic, punctul de plecare fiind toluenul.

Una dintre metodele aflate în fază semiindustrială în R.D.G. [20] se bazează pe următorul șir de reacții :



Procedeul prezintă dezavantajul unui consum ridicat de $AlCl_3$. Produsul final se caracterizează printr-un grad ridicat de puritate, deoarece nu se formează decît izomerul para.

c) *Catalizatori folosiți pentru polimerizarea dimetiltereftalatului* [21].

În ultima fază de polimerizare, se preconizează folosirea — drept catalizatori — a compușilor de stibiu sub formă de piroantiamoniat de potasiu sau de tartrat de stibiu și de potasiu. Se obțin polimeri incolori, transparenți, care dau fibre de calitate superioară.

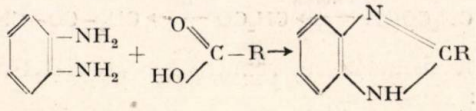
d) *Condiții de polimerizare pentru dimetiltereftalat* [22].

Se preconizează, în vederea obținerii unei purități cît mai înaintate a polimerului, ca polimerizarea dimetiltereftalatului să se realizeze în suspensie de hidrocarburi parafinice cu punct de fierbere mai mare decît 300°C, trecînd — în același timp — un curent de hidrocarbură aromatică. În aceste condiții, resturile de glicol și de alcool metilic, reținute în diester, sînt îndepărtate rapid și se formează un polimer de puritate foarte înaintată.

e) *Îmbunătățirea afinității pentru coloranți* [23].

Acest efect se obține prin introducerea de grupe bazice cu afinitate pentru coloranți acizi. În acest sens, se preconizează introducerea de nuclee benzimidazolice la extremitățile lanțului macromolecular și la anumite intervale de-a lungul lanțului.

Nu este însă necesar a folosi produși benzimidazolici, întrucît aceștia pot fi formați direct prin reacția diaminelor, de exemplu a *o*-fenildiaminei cu acizii, de exemplu cu acidul tereftalic :



Proporția de nuclee benzimidazolice, necesară pentru a da fibrelor afinitate pentru coloranți nu este mare, ceea ce se vede din cifrele următoare :

Absorbție de colorant solacest rapid albastru 2 BS :

Fibre nemodificate	<0,005%
Fibre modificate cu 1% *o*-fenilendiamină	0,4 %
Fibre modificate cu 2% *o*-fenilendiamină	1,2 %

D. Fibre pe bază de alcool polivinilic

Producția acestui tip de fibre este în continuă dezvoltare în Japonia, după cum rezultă din datele statistice din tabela 4.

Tabela 4

	1953	1954	1955	1956	1957
Producție vinilon în mii tone . . .	4 341	3 696	7 418	12 119	Producție prezumată 18 160

Se propune o simplificare fundamentală a metodei de obținere a lor, preparînd soluția de

filat direct de la acetatul de polivinil, fără a mai separa în mod intermediar alcoolul polivinilic [25].

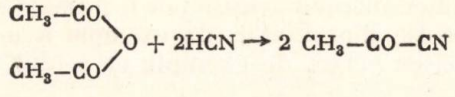
Unei emulsii de 60% acetat de polivinil i se adaugă alcool metilic, acid clorhidric şi o cantitate redusă de perclorat de sodiu, drept catalizator. Amestecul se încălzeşte pînă se obţine indicele de saponificare dorit. Acetatul de metil format distilă. Soluţia de alcool polivinilic se filează direct prin metodele curente.

Fibrele rezultate prezintă caracteristicile normale ale fibrelor pe bază de alcool polivinilic.

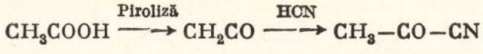
E. Fibre pe bază de cianură de viniliden [26]

Contrar celor publicate pînă în prezent, noua fibră — purtînd denumirea comercială de darlan — nu este un polimer al cianurii de viniliden (metilen-malononitril), ci un copolimer mergînd pînă la proporţia de 1/1 al cianurii cu acetat de vinil, izobutilenă, benzoat de vinil, metil sau etilmetacrilat.

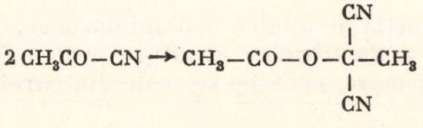
Cianura de viniliden se obţine prin intermediul cianurii de acetil :



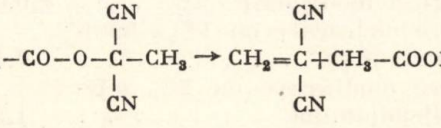
sau



Prin dimerizare, rezultă 1-acetoxi-1,1-dicianetan :



care, prin piroliză, conduce la cianura de viniliden :



Monomerul se caracterizează prin marea sa viteză de polimerizare şi copolimerizare şi trebuie stabilizat cu mici cantităţi de P_2O_5 şi de H_2SO_4.

Copolimerii se filează în soluţii de dimetilformamidă şi se coagulează în băi apoase.

F. Fibre pe bază de copolimeri ai clorurii de viniliden cu nitrilul acrilic [27]

Un progres important s-a făcut în domeniul fibrelor pe bază de copolimeri ai clorurii de viniliden, trecîndu-se de la copolimerul cu clorura de vinil (fibre saran), la copolimerul cu nitrilul acrilic (fibre zefran). Copolimerul este solubil în acetonă şi se evită astfel filarea, prin extrudere, a copolimerului de clorură de viniliden cu clorura de vinil în stare păstoasă, ceea ce impune folosirea de presiuni ridicate şi conduce la fibre prezentînd neregularităţi ale caracteristicilor.

G. Proteinele sintetice din care se pot obţine fibre [28, 29]

Prin reacţia fosgenului cu diferiţi aminoacizi, se obţin anhidride tip Leuchs.

În ultimul timp, s-au obţinut, prin polimerizarea acestor anhidride, produşi care au caracteristicile proteinelor naturale, şi anume :

— se prezintă sub două forme α şi β ;

— se caracterizează printr-o polidispersie restrînsă a gradului de polimerizare ;

— suferă o degradare enzimatică specifică ; orice modificare de structură anulează acţiunea enzimei.

Aceşti polimeri sintetici, care reproduc polimerii naturali, sînt studiaţi din punctul de vedere al transformării lor în fibre.

H. Fibre din polimeri izotactici [30]

Fibrele obţinute din polipropilenă izotactică prezintă următoarele caracteristici :

greutate specifică	0,9—0,92
punct de topire	175°C pentru polimeri complet izotactici 165—170°C pentru polimeri nefracţionaţi
rezistenţa la rupere în stare uscată şi umedă	6— 7 g/den
alungire în stare uscată şi umedă	30—40%
recuperare elastică	100% la 7% alungire
contracţie la 100°C	1—2%
proprietăţi izolante termice şi electrice	foarte bune

În felul acesta, s-a dovedit că se pot obţine fibre cu caracteristici mecanice foarte bune, fără a fi necesari polimeri care să formeze legături de hidrogen sau care să conţină grupe polare.

Fabricarea industrială a polimerilor izotactici va reprezenta un progres hotărîtor în domeniul fibrelor sintetice, ţinînd seama de :

— disponibilităţile mari de materii prime ;

— preţul redus al monomerului (de circa 7 ori mai redus decît al nitrilului acrilic şi de 9 ori mai redus decît cel al acidului adipic sau al acidului tereftalic) ;

— randamentele ridicate de polimerizare la presiunea obişnuită ;

— caracteristicile fizico-mecanice foarte bune ale fibrelor rezultate din filarea polimerilor izotactici.

În prezent, cercetările continuă pentru lărgirea gamei de polimeri izotactici. Se lucrează pentru obţinerea polimerilor izotactici ai clorurii de vinil, ai nitrilului acrilic, ai esterilor şi ai eterilor vinilici.

Nu este exclus ca, în viitor, întregul domeniu al fibrelor sintetice să cunoască o dezvoltare şi o îmbunătăţire de mari proporţii, prin folosirea polimerilor izoactivi.

I. Obţinerea fibrelor sintetice de o fineţe extrem de mare [31].

Se obţin fibre cu diametrul cuprins între 0,1—1μ; care se folosesc cu mult succes, în special, ca filtre pentru aerosoli.

Polimerii care se transformă în fibre de asemenea fineţe sînt:

— poliadipatul de hexametilendiamină;
— polistirenul;
— polimetacrilatul de metil;
— polietilentereftalatul;
— politrifluor-cloretilena.

Utilajul este constituit dintr-un cap de extrudere. Materialul, topit şi încălzit la circa 300°C, este obligat să treacă prin orificii fine. El este imediat preluat de către două curente puternice, convergente, de aer cald. Fibrele se formează în interiorul curentului, în momentul cînd răcirea este suficientă pentru a permite solidificarea.

Viteza de ieşire a fibrelor formate este de ordinul vitezei sunetului. Datorită duratei de contact foarte reduse, temperatura de 300°C nu provoacă decît o degradare neglijabilă. Se foloseşte o temperatură de extrudere notabil mai ridicată decît temperatura de topire, în scopul reducerii viscozităţii topiturii.

Fibrele sînt reţinute şi depozitate trecîndu-se prin site de sîrmă.

K. Obţinerea unei fibre cu conţinut de fluor, a cărei filare nu întîmpină dificultăţi [32]

Obţinerea fibrelor politetrafluoretilenice (teflon) este legată de mari dificultăţi, filarea neputîndu-se face nici din topitură, nici din soluţie. În U.R.S.S., s-a obţinut o fibră similară teflonului din punctul de vedere al caracteristicilor, polimerul fiind însă solubil în acetonă, ceea ce permite filarea din soluţie. Fibra poartă denumirea de Ftorlon.

Polimerul are greutatea moleculară cuprinsă între 400 000—600 000.

Filarea se face din soluţie în acetonă, concentraţia fiind de 12—14%. Drept baie de coagulare se foloseşte apă cu un conţinut de 4—6% acetonă. Fibrele se etirează chiar pe maşina de filat cu 300—350%. Ele au o rezistenţă la rupere de 40—50 kg/mm² şi alungirea de 18—22%. Greutatea lor specifică este 2,16. Prin etirare ulterioară cu 300—500% la 135—142°C, rezistenţa creşte la 100—130 kg/mm², iar alungirea scade la 8—10%.

Relaxarea fibrei timp de o oră la 120—130°C are drept consecinţă revenirea alungirii la 17—20%.

Fibra Ftorlon se caracterizează prin rezistenţă ridicată faţă de HNO_3, H_3PO_4, H_2O_2 şi NaOH.

Fibrele supuse la acţiunea radiaţiilor ultraviolete timp de 20 de ore la 60°C, sau expuse la acţiunea intemperiilor timp de 30 zile, nu-şi pierd rezistenţa lor iniţială.

Higroscopicitatea fibrelor este de numai 0,04%.

Bibliografie

1. .*. *Man made Textiles*, 1957, nr. 2, p. 81.
2. .*. *Reţele cord pe bază de poliamide*, Modern Textiles Magazine, 1957, nr. 6, p. 38.
3. Böringer H., *Forma viitoare a fibrelor*, Silk and rayon, 1957, p. 729.
4. Champetier C., *Structura poliamidelor naturale şi sintetice*, Bulletin de la Société Chimique de France, 1956, nr. 6, p. 853.
5. *Brevet francez* 1.126.559.
6. Champetier G., *Structura poliamidelor naturale şi sintetice*, Bulletin de la Société Chimique de France, 1956, nr. 6, p. 863.
7. *Brevet francez* 1.115-493, Imperial Chimical Industries.
8. Schlack P., *Referat ţinut la Congresul chimiştilor textilişti de la Baden-Baden din mai 1957.*
9. *Brevet S.U.A.* 2.708.617 — Du Pont de Nemours.
10. Goldberg J., *Progrese în domeniul textil în anul 1956*, Rayonne, Fibranne et Fibres synthétiques 1957, nr. 5, p. 339.
11. .*. *O nouă metodă de filare a fibrelor din nitril poliacrilic*, Fibres 1957, nr. 5, p. 145.
12. *Brevet englez* 741.812.
13. *Brevet englez* 741.285.
14. *Brevet englez* 748.522.
15. Hall A., *Cercetări în domeniul obţinerii de noi fibre*, Fibres, 1957, nr. 3, p. 75.
16. *Brevet englez* 716.829.
17. Schontenden F., *Un nou procedeu pentru vopsirea fibrelor din nitril poliacriclic*, Melliand Textilberichte, 1957, nr. 1, p. 65.
18. Somers A., *Noi cercetări în domeniul poliesterilor*, Man made Textiles 1957, nr. 7, p. 68.
19. .*. *O nouă fibră sintetică din reziduuri de fabricaţie ale celulozei*, Rayon Zellwolle 1957, nr. 5, p. 320.
20. Runge F., Reinhardt H., Kühnhauss G., *Obţinerea acidului tereftalic din toluen*, Chemische Technik, 1956, nr. 11, p. 665.
21. *Brevet englez* 740.381.
22. *Brevet englez* 755.063.
23. *Brevet englez* 760.694.
24. .*. *Producţia japoneză de fibre sintetice*, Rayonne, Fibranne et Fibres synthétiques 1957, nr. 5, p. 15.
25. *Brevet englez* 758.448.
26. Somers J., *Fibrele darlan*, Man made Textiles 1957, nr. 3, p. 52.
27. Somers J., *Noutăţi în domeniul fibrelor sintetice*, Man made Textiles, 1957, nr. 2, p. 44.
28. Katchalski E., *Sinteza proteinelor.* Conferinţă ţinută la 23.X.1956, la Casa Oamenilor de Ştiinţă din Bucureşti.
29. Hearle J., *Progrese în domeniul polipeptidelor*, Silk and rayon, 1957, nr. 6, p. 624.
30. Natta C., *Polimerii izotactici*, Chimie et Industrie 1957, mai, p. 1009.
31. Verite V., *Fibre termoplastice suprasubţiri*, Industrial and engineering chemistry, 1956, nr. 8, p. 1342
32. Zasulina S., Marzlukowskaja R., Robovin Z., *Fibra Ftorlon*, Textilnaja Promîşlennosti, 1957, nr. 5, p. 6.

SELENIUL, UN PRODUS NOU AL INDUSTRIEI CHIMICE INDIGENE

Ing. A. Blankenberg

PÎNĂ acum cîtva timp, un minereu era considerat cu atît mai valoros, cu cît în componenţa lui intrau mai puţine minerale, cu alte cuvinte, cu cît compusul principal (metalic) era mai puţin impurificat de alţi compuşi. Această concepţie se baza pe faptul că procedeul de extracţie al unui compus (metalic sau nemetalic) este cu atît mai simplu şi mai puţin costisitor, cu cît minereul este mai puţin impurificat, adică cu cît numărul fazelor de lucru din procesul de extracţie este mai mic.

În ultimele decenii, însă, această concepţie a fost total abandonată ba chiar mai mult, uneori punîndu-se accentul mai mult pe extracţia aşa-ziselor impurităţi, decît pe cea a metalului de bază. Aceasta se datoreşte faptului că, în ultimii ani, s-au descoperit o serie de însuşiri foarte valoroase ale unor elemente, mai mult sau mai puţin rare, care se găsesc — în general — în cantităţi mici în minereul original. Unul dintre aceste elemente rare, a cărui importanţă a crescut în ultimul timp în mod considerabil, este seleniul.

Seleniul a fost descoperit de către Berzelius, în anul 1817, în nămolul camerelor de plumb de la fabricarea acidului sulfuric din Gripsholm. De atunci, s-au identificat mai multe minerale de seleniu, ca de exemplu: Klausthalita (PbSe), Tiemannita (HgSe), Berzelianita (Cu_2Se), Naumannita (Ag_2Se) cum şi minerale complexe ca: Zorgita (Pb, Hg, Cu_2, Ag, Fe) Se, Crookesita (Cu, Ag, Tl)$_2$Se. Acestea sînt seleniuri, în general, izomorfe cu sulfurile metalelor respective.

Însuşirea seleniului de a-şi schimba conductibilitatea electrică proporţional cu intensitatea luminii este cunoscută încă din anul 1873, fiind descoperită de V. Smith. Doi ani mai tîrziu, Siemens a şi construit primul fotometru pe bază de seleniu. De atunci, s-au mai descoperit încă două însuşiri foarte importante ale seleniului, şi anume aceea de a fi un excelent redresor şi aceea de a avea calitatea de transistor.

Astfel, importanţa seleniului a crescut considerabil şi va creşte în viitor şi mai mult, fiind bine-cunoscută tendinţa de automatizare a proceselor industriale pe bază de semnalizări electronice.

*

La noi în ţară, în minereurile din regiunea Baia Mare, seleniul se găseşte aproape exclusiv ca însoţitor al minereurilor de cupru şi de argint, el însoţind aceste metale pe tot parcursul fluxului metalurgic (prăjire, aglomerare, topire, convertizare, rafinare termică), pînă la rafinarea electrolitică a cuprului blister.

La electroliza cuprului, se formează nămolul anodic, care conţine toate impurităţile cuprului brut (blister) şi care este insolubil în electrolitul băii de electroliză ($CuSO_4$—H_2SO_4). În nămolul anodic, se găsesc metalele nobile: plumbul, seleniul, telurul etc.

Ani de-a rîndul, acest nămol anodic a fost introdus în cuptoarele de cupelare, împreună cu scoarţele zincoase argintifere de la rafinarea plumbului. Supuse unei oxidări puternice, la o temperatură ridicată (500—600° C), metalele volatile ca: Zn, As, Se şi o parte din Pb se volatilizează sub formă de oxizi, iar cele nevolatile, în special Pb şi Cu, formează la suprafaţa băii topite un strat de oxizi, fluid, care se îndepărtează periodic. Metalele nobile (Au, Ag şi Pt) rămîn neschimbate şi sînt evacuate la sfîrşit.

Seleniul fiind uşor volatil, se pierde cantitativ în această fază, deoarece praful, constituit din oxizii amintiţi mai sus, captat în sacii filtranţi aşezaţi după cuptorul de cupelare, se reintroduce în circuitul procesului tehnologic, unde o parte se volatilizează, iar restul se zgurifică.

În ultimii ani, s-au executat o serie de încercări de către un colectiv de tehnicieni, în frunte cu inginerii Kishegyi, Rabagala şi Rosprim, în vederea extragerii seleniului din prafurile captate după cupelare şi din nămolurile anodice.

Problema a fost atacată din mai multe direcţii, obţinîndu-se unele rezultate, fără însă a se elabora un proces tehnologic definitiv şi fără a se ajunge la randamente de extracţie satisfăcătoare şi la o puritate corespunzătoare a produsului finit.

Serviciul de cercetări al uzinelor noastre şi-a propus ca sarcină să elaboreze o metodă pentru valorificarea seleniului din nămolurile anodice, în vederea înlocuirii unui produs importat cu un produs fabricat în ţară, din materii prime indigene, satisfăcînd astfel cerinţele crescînde ale industriei electrotehnice în această privinţă.

Literatura de specialitate cunoaşte o serie de procedee pentru prelucrarea nămolurilor nobile, în vederea recuperării elementelor valoroase. Aceste procedee se pot împărţi în şase grupe, şi anume:

a) topirea sau cupelarea directă a nămolurilor brute;

b) dezagregarea nămolurilor cu acid sulfuric fierbinte şi oxidarea concomitentă a suspensiei cu aer insuflat;

c) prăjirea oxidantă a nămolurilor şi tratarea lor cu acid sulfuric;

d) prăjirea sulfatizantă a nămolurilor şi tratarea lor cu apă;

e) topirea nămolurilor în amestec cu fondanţi alcalini, urmată de tratarea lor cu apă;

f) oxidarea nămolurilor la temperatură joasă şi tratarea lor cu soluţii alcaline, apoase.

La procedeele *a* şi *b* se pierde, în general, din seleniu, la procedeele *c* şi *d* seleniul se recuperează prin captarea lui sub formă de SeO_2; în procedeele *e* şi *f*, seleniul este transformat în seleniţi alcalini, solubili în apă, care sînt reduşi în mediu acid, cu ajutorul bioxidului de sulf, la seleniu elementar.

Alegerea celei mai bune metode depinde de foarte mulţi factori, în special de compoziţia nămolurilor şi de posibilităţile tehnice ale uzinelor respective.

După studierea metodelor enumerate anterior, am ajuns la concluzia că, în cazul nostru, procedeul cel mai convenabil pare a fi oxidarea nămolurilor la temperatură joasă şi tratarea lor cu soluţii alcaline, apoase.

Principiul acestei metode este următorul: În nămolurile de la electroliza cuprului, seleniul se găseşte cel mai frecvent sub formă de Cu_2Se sau CuSe. Se presupune şi existenţa unor compuşi ca Ag_2Se şi $AuSe_2$.

În cursul prăjirii oxidante, au loc următoarele reacţii:

$$Cu_2Se + 2\ O_2 = 2\ CuO \cdot SeO_2; \qquad (1)$$

$$2\ CuSe + 3\ O_2 = 2(CuO \cdot SeO_2); \qquad (2)$$

$$Ag_2Se + \ O_2 = 2\ Ag + SeO_2; \qquad (3)$$

$$AuSe_2 + 2\ O_2 = Au\ + 2\ SeO_2. \qquad (4)$$

În cazul unei prăjiri complete, primele două reacţii decurg aproape cantitativ, ceea ce se deduce din faptul că, în nămolul prăjit, seleniul se găseşte sub o formă insolubilă în apă şi, deci, nu poate exista sub formă de SeO_2 liber, ci numai sub formă de sare.

Aceasta se datoreşte faptului că, în cursul prăjirii, volatilizarea seleniului este foarte mică, deci oxidarea n-a mers pînă la SeO_2 liber, deşi temperatura de lucru este de 300—350°C (SeO_2 începe să se volatilizeze la 250°C). Conform reacţiilor (1) şi (2), se obţine astfel $CuO \cdot SeO_2$ insolubil în apă, care trebuie transformat într-o sare solubilă, şi anume în selenit de sodiu.

Pentru aceasta, nămolul prăjit se tratează la cald cu hidroxid de sodiu; se formează selenit de sodiu, conform reacţiei:

$$2\ CuO \cdot SeO_2 + 2\ NaOH = Na_2O \cdot SeO_2 + 2\ CuO + H_2O. \qquad (5)$$

Soluţia alcalină obţinută se acidulează şi apoi se tratează cu bioxid de sulf; seleniul se separă în formă elementară:

$$Na_2O \cdot SeO_2 + 2HCl = SeO_2 + 2NaCl + H_2O; \quad (6)$$

$$SeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = Se + 2\,H_2SO_4. \quad (7)$$

Principiul indicat mai sus a stat la baza încercărilor efectuate în laborator. Materia primă a avut următoarea compoziţie:

Cu	= 32,6%	As	= 2,8%
Se	= 1,7%	Sb	= 3,2%
SiO_2	= 18,3%	Te	= 0,006%
Pb	= 4,7%	SO_4	= 25,4%
Fe	= 0,9%	umiditate	7,1%
Al	= 0,4%	Au	= 7 653 g/t
Zn	= 0,6%	Ag	= 200 481 g/t.

dublă de soluţie de NaOH 13%, la 75—80°C, timp de trei ore. Suspensia s-a filtrat în vid, s-a răcit, s-a neutralizat cu H_2SO_4 şi s-a acidulat cu HCl 30%, la o aciditate liberă de 5%, în vederea precipitării $PbSO_4$ şi a insolubilizării silicei. Avînd în vedere că acest precipitat se filtrează foarte greu prin filtru, s-a renunţat la faza de filtrare şi s-a decantat precipitatul după 48 de ore de repaus.

La soluţia clară, s-a adăugat HCl concentrat, pînă la o aciditate liberă de 20% şi s-a barbotat cu un curent de SO_2 100% (dintr-un tub), timp de 24 de ore; seleniul precipitat ca modificaţie roşie s-a depus pe fundul vasului de reacţie.

Lucrînd astfel, s-a ajuns la rezultatele din tabela 2.

Din datele prezentate, reiese că, în faza de laborator, pornind de la o materie primă cu 3,75% Se, s-a ajuns la un randament de extracţie de 80%, cu o puritate de 99,92%

Tabela 1

Probele de nămol	Pb %	Cu %	As %	Sb %	Fe %	Zn %	Se %	Au g/t	Ag g/t
Nămol decuprat	7,5	12,4	3,1	3,8	1,5	1,0	2,8	8 970	240 675
Nămol prăjit	7,8	12,4	1,2	1,9	1,6	1,1	3,1	10 545	257 945
Nămol tratat cu soluţie de hidroxid de sodiu . .	9,0	14,0	1,8	2,7	2,2	1,1	0,7	12 210	233 340

Nămolul a fost uscat, apoi oxidat la o temperatură de 250—300°C, timp de zece ore, într-un cuptor Plattner, cu amestecare manuală.

Încercările s-au efectuat pornindu-se de la 50 g material uscat, dezagregîndu-se fiecare probă cu cantităţi şi concentraţii variabile de soluţie de hidroxid de sodiu, la o temperatură de 70—90°C. După o dezagregare de 3—4 ore, suspensia s-a filtrat, iar filtratul s-a acidulat cu H_2SO_4 şi HCl, în vederea precipitării $PbSO_4$, SiO_2 şi, eventual AgCl.

Precipitatul format s-a filtrat, iar soluţia a fost tratată cu SO_2 (100,0%) la rece.

După o barbotare de circa 48 de ore cu SO_2, s-a precipitat o cantitate foarte mică de seleniu, sub forma modificaţiei roşii.

Făcînd un bilanţ, s-a văzut însă că circa 80% din totalul seleniului a rămas nedezagregat în nămol.

Comparînd compoziţia nămolului nostru cu a celui din industriile similare din străinătate, s-a văzut că, în general, conţinutul în seleniu al nămolurilor anodice străine este mult mai ridicat (5—7%), ajungînd, în unele cazuri, la 30%. În asemenea cazuri, conţinutul în seleniu al reziduului epuizat era mai mare decît materia noastră primă.

Trebuia, deci, să se găsească o metodă pentru concentrarea seleniului în nămolurile noastre. În urma încercărilor noastre de laborator, s-a ajuns la concluzia că, printr-o decuprare hidromecanică a nămolului anodic, brut, s-a putut separa nămolul fin de bucăţile de cupru şi de cristalele de sulfat de cupru.

După o astfel de decuprare, compoziţia nămolului a devenit următoarea:

Pb	= 7,5%	Fe	= 1,5%
Cu	= 12,4%	Zn	= 1,0%
Se	= 2,8%	Au	= 8 976 g/t
As	= 3,15%	Ag	= 240 675 g/t.
Sb	= 3,8%		

Deci, printr-o operaţie relativ simplă, se poate concentra seleniul aproape la dublu, iar conţinutul de cupru scade la cel puţin jumătate.

Aceste rezultate ne-au sugerat ideea de a folosi metoda şi la decuprarea prealabilă a nămolului anodic, brut, ceea ce este esenţial în vederea reducerii cantităţii de cupru reţinute pînă în prezent în scoarţele de la cupelare, care trebuie reintrodusă în circuitul metalurgiei cuprului.

Probele de nămol, astfel decuprat, au fost supuse prăjirii şi tratării ulterioare cu soluţie de hidroxid de sodiu, ajungîndu-se la rezultatele medii, prezentate în tabela 1.

Aceste rezultate s-au obţinut în următoarele condiţii:

Nămolul decuprat şi uscat a fost supus oxidării timp de opt ore la 300°C. După răcire, a fost tratat cu o cantitate

Avînd în vedere că aceste rezultate pot fi considerate bune, am trecut la experimentarea metodei pe scară semiindustrială. În acest scop, am preparat 1 000 kg nămol anodic decuprat, uscat şi măcinat fin. Această cantitate a fost introdusă în întregime într-un cuptor cu mufă, cu agitare mecanică, folosit pentru fabricarea miniului de plumb, agitarea durînd zece ore, la o temperatură de 300—350°C.

După răcire, materialul a fost evacuat şi transportat la instalaţia semiindustrială propriu-zisă. S-a lucrat cu şarje de 50 kg, care au fost introduse într-un vas de reacţie din beton, de formă cilindrică şi cu o capacitate de 180 l, prevăzut cu o spirală de încălzire cu abur, de plumb şi cu un agitator mecanic de lemn, în care s-au introdus în prealabil 100 l NaOH 33%.

S-a agitat la o temperatură de 90—95°C, timp de trei ore şi apoi suspensia s-a evacuat, pe un filtru cu vid, printr-un robinet montat la partea inferioară a vasului.

Soluţia limpede s-a neutralizat cu H_2SO_4, într-o cuvă de beton de 300 l şi s-au adăugat 13 l HCl concentrat. Totul s-a diluat la 200 l. S-a lăsat în repaus 16 ore, în care timp s-a sedimentat $PbSO_4$ şi silicea.

Soluţia limpede s-a sifonat într-o cuvă de 1 m^3, căptuşită cu cărămidă antiacidă, adăugîndu-se apoi 60 l HCl concentrat. În soluţia rezultată — 400 l — s-a barbotat, printr-o conductă, SO_2 de 6% de la instalaţia de acid sulfuric de contact. Barbotarea a durat pînă la precipitarea completă a seleniului, controlul făcîndu-se cu probe luate din soluţie, barbotate cu SO_2 100% din tuburi.

Seleniul precipitat s-a depus pe fundul vasului sub formă de modificaţie roşie. Aceasta trebuie transformată în modificaţie neagră, cristalizată, deoarece numai această modificaţie are proprietăţile fotoelectrice cunoscute.

Tabela 2

Probele de nămol	Cantitatea totală g	Cu %	Se %	Se g	Pierderi de seleniu g
Nămol decuprat . .	5 600	9,8	3,75	210	—
Nămol prăjit . . .	5 600	10,2	3,60	202	8
Nămol extras cu soluţie de NaOH . .	5 200	11,5	0,55	28,6	28,6
Reziduu după acidulare	230	0,5	0,10	2,3	2,3
Leşie după precipitare cu SO_2 . . .	901	urme	0,08	0,72	*0,72*
Seleniu elementar .	170	urme	99,92	170,00	39,62

Transformarea s-a făcut încălzind suspensia la 80—90°C, cu abur direct, după care seleniul capătă un aspect asemănător cocsului. Materialul, astfel obținut, se spală bine cu un curent de apă caldă și se usucă.

În cursul prelucrării celor 1 000 kg de nămol anodic, s-au modificat o serie de parametri, deoarece primele șarje au dat

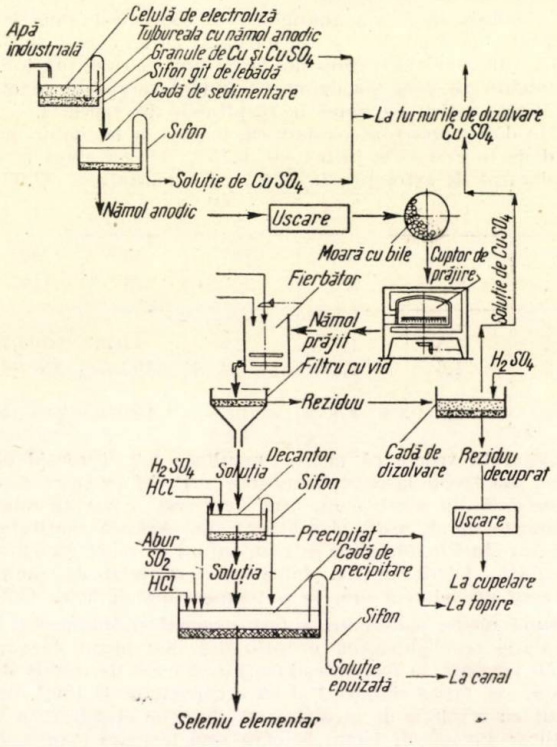


Fig. 1. Schema de fabricație semiindustrială al seleniului din nămolurile anodice de la electroliza cuprului

rezultate nesatisfăcătoare, deși s-a lucrat după experiențele de laborator. Atît randamentul de extracție, cît și puritatea produsului finit au rămas mult sub cifrele obținute în cursul încercărilor de laborator. În scopul îmbunătățirii randamentului de extracție și a purității produsului finit, s-a trecut a modificarea anumitor condiții de lucru. Astfel, s-a micșorat cantitatea de soluție de hidroxid de sodiu la jumătate, ridicînd concomitent concentrația soluției de la 13% la 20% NaOH. S-a renunțat la orice utilaj de plumb, care ar fi putut veni în contact cu soluția după acidulare, deoarece s-a observat că silicea și plumbul sînt impuritățile cele mai frecvente ale produsului finit. S-a prelungit timpul de barbotare de bioxid de sulf, deoarece s-a constatat că precipitarea cu SO_2 de 6% este incompletă etc. În acest mod, ultimele șarje au dat rezultate similare celor de laborator, ajungîndu-se la un randament de extracție de 75—80% și la o puritate de 99,5%.

Consumurile specifice în faza pilot, calculate la 100 kg nămol anodic, sînt următoarele:

NaOH solid		20 kg;
H_2SO_4	91%	20 kg;
HCl	33%	85%;
SO_2	6%	circa 100 m³;
Apă industrială		circa 2 m³;
Abur		circa 200 kg;
Energie electrică		circa 20 kWh.

S-au obținut, în medie, 2 300 g seleniu, de 99,5% puritate. Această puritate corespunde calității „tehnic pur" și poate servi industriei electrotehnice, ca materie primă, la fabricarea redresoarelor și a transistoarelor, după o purificare destul de complicată, deoarece această ramură a electrotehnicii necesită un seleniu spectral pur.

Metoda purificării seleniului tehnic pur a fost elaborată concomitent și de către ICPET, avînd ca bază sublimarea bioxidului de seleniu obținut din seleniu tehnic, urmată de distilarea în vid a seleniului elementar, rezultat din bioxidul de seleniu sublimat.

Prin această realizare, gama produselor, în privința cărora țara noastră a fost dependentă pînă în prezent de străinătate, a fost micșorată.

Bibliografie

1. Heberlein M., *Über die Entfernung von Selen und Tellur aus Kupferelektrolyseschlämmen*, Metall u. Erz, 1933, nr. 18, pag. 363.
2. Pavlon I., *Raport asupra industriei metalurgiei neferoase*, 1956.
3. *** *Prepararea seleniului pentru redresori*, ICPET, 1957.
4. *** *Prelucrarea nămolurilor nobile*, ICEPROM, 1956.

Secția de Chimie a Consiliului Central A.S.I.T., Comisia de Specialitate Chimie Analitică, organizează în luna aprilie a. c., prima consfătuire pe țară privind „Metode moderne de analize chimice și fizico-chimice în sprijinul industriei".

In această consfătuire se vor susține și dezbate referate cu caracter de ansamblu, referate privind probleme de chimie analitică din diferite ramuri industriale mai importante, cum și un număr însemnat de comunicări, de lucrări originale sau de contribuții aduse în vederea îmbunătățirii metodelor de analiză utilizate în diverse sectoare industriale.

Lucrările se pot preda prin Secțiile de Chimie ale filialelor A.S.I.T. sau direct Secției de Chimie a Consiliului Central A.S.I.T., București, Calea Victoriei 118, raionul I. V. Stalin.

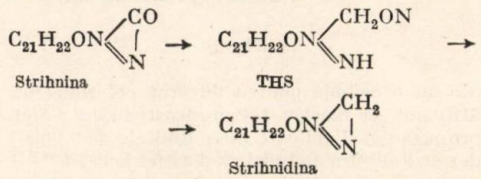
CONTRIBUȚII LA MICRODOZAREA CUPRULUI

W. N. Ghelberg și M. Gagiu

Numeroase substanțe organice sînt întrebuințate astăzi ca reactivi în chimia analitică, datorită avantajelor deosebite pe care le prezintă, în special fiindcă duc la mărirea sensibilității reacțiilor, ceea ce este foarte necesar, mai ales în chimia biologică și în toxicologie. În acest sens, menționăm tetrahidrostrihnina, reactiv mult utilizat astăzi în aceste domenii.

Tetrahidrostrihnina, pe care o vom nota prescurtat cu THS, a fost obținută prin reducerea strihninei, fie pe cale electrolitică [14], fie cu hidrogen în stare născîndă, la temperatura de 70°C și la presiunea de 3 at [13].

Zwicker și Robinson [15], în 1942, arată că într-adevăr, prin reducerea strihninei se ajunge la doi alcaloizi de bază: THS și strihnidina:



Strihnina — THS — Strihnidina

Totuși, Grițiuta [6], în 1949, ajunge la concluzia că, prin reducerea strihninei cu hidrogen în stare născîndă, molecula se rupe, formîndu-se THS și anhidrida sa.

Menționăm, de asemenea, că formula de structură a strihninei nu a fost încă lămurită nici astăzi, în toate amănuntele [11]. Încă din 1898, THS și-a găsit numeroase utilizări analitice, bazate pe proprietatea sa de a da coloranții roșii cu o serie de substanțe oxidante.

Una dintre reacțiile cele mai sensibile (1 γ/ml), utilizate în mod curent la identificarea strihninei, se bazează pe reducerea acesteia la THS cu hidrogen în stare născîndă și pe identificarea THS obținute, prin tratare cu oxidanți, cu nitriți, cu nitrați sau cu brom [1]. Această reacție permite și dozarea colorimetrică a strihninei [7].

THS mai este utilizată și ca reactiv de culoare pentru identificarea clorurii ferice [14,7,12], a bromului [14, 2], a acidului nitric și a nitraților [10, 3, 6], a nitriților [3, 9, 12, 6], a ferocianurii ferice [8], a acizilor bromic și iodic [8], a cloratului de potasiu [3], a bicromatului de potasiu [12], a permanganatului de potasiu [5].

J. M. Kolthof [8] a utilizat THS la dozarea colorimetrică a nitriților și a nitraților din apă, iar Grițiuta [6] a utilizat-o la dozarea nitraților din apă în prezența fierului, a calciului, a magneziului, a acidului silicic, a acidului fosforic etc.

Prepararea reactivului și conservarea sa

După Malaquin [10], se reduce strihnina, la cald, cu hidrogen în stare născîndă, tratînd o parte soluție strihnină 1% cu o parte HCl concentrat și cu cîteva granule de zinc. Denigès [1, 2] folosește pentru reducere zincul amalgamat. Perkin [12] utilizează pentru prepararea reactivului acidul sulfuric, în locul acidului clorhidric concentrat.

Pentru stabilizarea reactivului, care cu timpul capătă o colorație roză [8, 4], este necesar să se adauge, fie cîte 1 ml H_2SO_4 la 10 ml reactiv, fie granule de zinc în soluția de reactiv [8, 4].

Într-o lucrare anterioară [5], în care s-a urmărit stabilirea limitelor de sensibilitate a reacțiilor ce au loc între THS și diverse substanțe oxidante, s-a utilizat reactivul preparat în felul următor: 1 parte soluție 0,25% strihnină în HCl concentrat s-a redus cu hidrogen în stare născîndă prin ușoară încălzire timp de cinci minute, cu amalgam de zinc. După răcire, s-a diluat cu o parte egală de apă distilată. Sensibilitățile obținute cu cîteva substanțe oxidante au fost de ordinul 10^{-5}—10^{-7}/ml. Astfel, de exemplu, față de sensibilitatea, enunțată anterior [8] pentru $HBrO_3$ și HJO_3 ca fiind de peste 100 γ/ml, a fost de 0,4 γ, respectiv 0,14 γ/ml.

Date experimentale

Ținînd seama de observația lui Denigès [1] că coloranția obținută la identificarea strihninei sub formă de THS dispare prin adăugare de clorură stanoasă și reapare prin adăugare de apă oxigenată, am efectuat cercetări pentru a găsi în ce măsură intensitatea coloranției dată de THS este proporțională cu cantitatea de apă oxigenată și cum poate fi accentuată această coloranție. Deoarece, după cum se știe, sărurile de cupru sînt catalizatoare ale apei oxigenate [9], am încercat să aflăm influența unor cantități mici de sare de cupru asupra THS, în prezența și în absența unor cantități mici și variate de apă oxigenată. După observații repetate a rezultat că THS produce cu H_2O_2 o coloranție roșie destul de accentuată, care se menține în prezența urmelor foarte mici de sare de cupru. THS nu produce însă nici o coloranție cu sărurile de cupru în absența apei oxigenate. În prezența apei oxigenate, coloranția roz-roșie obținută prin tratarea THS cu sare de cupru se intensifică în funcție de creșterea cantității de sare de cupru.

Bazați pe aceste constatări, am căutat să stabilim o metodă pentru dozarea cuprului în cazul cînd se află în cantități foarte mici. După o serie de încercări, am ajuns la următoarea metodă și tehnică de lucru:

Soluții și reactivi:

1. Apă distilată lipsită de substanțe oxidante (controlată să nu dea coloranție cu reactivul THS).
2. Reactiv THS: strihnină 0,25 g % în HCl concentrat, se reduce la cald cu hidrogen în stare născîndă, prin adăugare de zinc granule p. a. Se răcește și apoi se decantează. Reactivul se prepară numai la nevoie.
3. Soluție standard de cupru, cu un conținut de 1 mg Cu/ml (preparată din $CuSO_4$ p.a.).
4. Soluție standard de cupru cu un conținut de 0,1 mg Cu/ml.
5. Soluție standard de cupru cu un conținut de 0,01 mg Cu/ml.
6. Soluție standard de cupru cu un conținut de 0,001 mg Cu/ml.

Soluțiile standard se prepară fiecare prin diluarea soluției anterioare, utilizînd numai apă distilată verificată.

Sticlăria în care se lucrează trebuie clătită cu apă distilată verificată.

Tehnica de lucru. Pentru aprecierea cantității de cupru din proba de analizat, se utilizează o scară de orientare, limitativă (scara nr. 1), după care se execută dozarea precisă, cu ajutorul uneia dintre scările arătate la nr. 2—5, în funcție de cantitatea de cupru din probă. Prelucrarea scării și a probelor se execută în eprubete colorimetrice de dimensiuni mici.

SCARA 1 DE ORIENTARE

Eprubeta	I	II	III	IV	V
Reactiv THS ml .	2	2	2	2	2
ml soluție standard Cu	0	0,2 sol. 5	0,5 sol. 4	1 sol. 4	1 sol. 3
Coresp. mg Cu . .	0	0,002	0,050	0,100	1
Apă bidist. ml . .	7	6,8	6,5	6	6
H_2O_2 3% gtt . . .	IV	IV	IV	IV	IV

Din probele de analizat se iau cîte 7 ml, care se introduc în eprubete identice cu acelea ale scării, peste 2 ml reactiv THS, tratîndu-se apoi cu IV gtt. H_2O_2.

Scara şi probele se prelucrează în acelaşi mod şi în acelaşi timp.

După 5—10 minute, se compară coloraţia probelor cu scara, în lumină difuză.

$$\text{Cu mg/ml} = \frac{\text{mg Cu în probă (corespunzător scării)}}{\text{7 (volumul probei în ml)}}$$

În funcţie de cantitatea de cupru găsită (aproximativ), se utilizează apoi una dintre următoarele scări:

SCARA 2 PENTRU O CONCENTRAŢIE DE 0—0,00001 mg Cu/ml

Eprubeta	I	II	III	IV
Reactiv THS ml	2	2	2	2
ml sol. standard Cu (sol. 6)	0	0,01	0,1	1
Coresp. mg Cu	0	0,00001	0,0001	0,001
H_2O bidist. ml	1	0,99	0,9	0
H_2O_2 3% gtt.	II	II	II	II

Din proba de analizat, se ia 1 ml şi se tratează în acelaşi fel şi în acelaşi timp ca şi scara. După 5—10 minute, se compară proba cu scara.

SCARA 3 PENTRU O CONCENTRAŢIE DE 0,00033—0,0033 mg Cu/ml

Eprubeta	I	II	III	IV	V	VI
Reactiv THS ml	2	2	2	2	2	2
ml sol. standard 5	0	0,1	0,3	0,5	0,7	1
Coresp. mg Cu	0	0,001	0,003	0,005	0,007	0,010
H_2O bidist. ml	3	2,9	2,7	2,5	2,3	2
H_2O_2 3% gtt	II	II	II	II	II	II

Din proba de analizat, se iau 3 ml şi se tratează în acelaşi fel şi în acelaşi timp ca şi scara. Citirea se face după 5—10 minute.

Din proba de analizat se iau 7 ml şi se tratează în acelaşi fel şi în acelaşi timp ca şi scara. După 5—10 minute, se compară proba cu scara.

SCARA 5 PENTRU O CONCENTRAŢIE DE 0,010—0,100 mg Cu/ml

Eprubeta	I	II	III	IV	V	VI	VII
Reactiv THS ml	2	2	2	2	2	2	2
ml soluţie standard Cu (soluţie 3)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1
Coresp. mg Cu	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1
H_2O bidist. ml	10	9,9	9,8	9,7	9,6	9,5	9
H_2O_2 3% gtt.	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV

Din proba de analizat se iau 10 ml şi se tratează în acelaşi fel şi în acelaşi timp ca şi scara. După 5—10 minute, se compară proba cu scara.

Calcularea rezultatelor:

$$\text{mg. Cu/ml} = \frac{\text{mg Cu în probă (corespunzător scării)}}{\text{volumul probei în ml}}$$

Concluzii

S-a elaborat o metodă pentru dozarea colorimetrică a cuprului, utilizînd ca reactiv tetrahidrostrihnina. Metoda şi tehnica propusă pot fi aplicate între limitele de 0,00001—1,00 mg Cu/ml, sensibilitatea metodei fiind astfel de $1 \cdot 10^{-8}$—$1 \cdot 10^{-4}$.

2. Presupunem că, la baza acestei metode, se află o reacţie de cataliză, care măreşte sensibilitatea de reacţie a THS. Datorită acestei sensibilităţi mari, metoda propusă va putea fi utilizată, atît pentru dozarea cuprului în diverse materiale de natură biologică, cît şi în unele produse în care acesta se găseşte în cantităţi foarte mici, numai ca urme, ca impuritate.

3. Metoda nu conduce la rezultate bune cînd cuprul se găseşte în prezenţa Mn^{7+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}, 0,0005 mg/ml, Fe^{3+} 0,0025 mg/ml, Mg^{2+} 0,025 mg/ml, NO_2^- 0,00025 mg/ml, PO_4^{3-} 0,0125 mg/ml, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 0,015 mg/ml.

Institutul Medico Farmaceutic Cluj
Catedra de Toxicologie

SCARA 4 PENTRU O CONCENTRAŢIE DE 0,0003 — 0,014 mg Cu/cm³

Eprubeta	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Reactiv THS ml	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ml sol. standard Cu	0 sol. 5	0,2 sol. 5	0,4 sol. 5	0,6 sol. 5	0,8 sol. 5	1 sol. 5	1,2 sol. 5	1,5 sol. 5	2 sol. 5	2,5 sol. 5	0,5 sol. 4
Coresp. mg Cu	0	0,002	0,004	0,006	0,008	0,01	0,012	0,015	0,020	0,025	0,05
H_2O bidist. ml	7	6,8	6,6	6,4	6,2	6	5,8	5,5	5	4,5	6,5
H_2O_2 3% gtt.	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV

Bibliografie

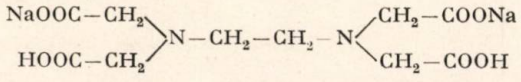
1. Denigès G., *Bull. Soc. Chim. de France*, 4, 9.537-42, 5/6; C. C. 1911.II.233.
2. Denigès G., *Bull. Soc. Chim. de France*, 4, 9.537, 5/6; C. C. 1911.II.233—234.
3. Denigès G., *Bull. Soc. Chim. de France*, 4, 9.544—46, 5/6; C. C. 1911, II, 234—235.
4. Denigès G., *Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux* 79, 5/6, 1941; C. C. 1943.II.2709.
5. Galea V., Ghelberg W. N., Petre I., Gagiu M., *Microreacţiuni colorimetrice cu tetrahidrostrihnină*. Comunic. Soc. St. Medicale, secţia Farmacie Cluj, 24 noiembr. 1955.
6. Griţiuta C. D., *Jurn. anal. him.* 5, 286, septembrie—octombrie 1950; C. C. 1951, I, 2226.
7. Kohn-Abrest E., *Précis de Toxicologie*, Ed. E. Doin et Cie, Paris, 1948.
8. Kolthof I. M., *Chem Weekblad*, 21, 423—424, Utrecht Univ. 1924, C. C. 1924.II.2358.
9. Lebeau P., Courtois G., *Traité de Pharmacie chimique*. Vol. I. Ed. Masson et Cie. Paris 1947.
10. Malaquin R., *Journ. Pharm. et Chim.* 6, 30.546—549, 16/52, 1909; C. C. 1910.I.577.
11. Neniţescu C. D., *Curs de chimie organică*, vol. II, Litogr. Învăţ. Bucureşti 1955.
12. Perkin N. W., Robinson R., C.C. 1929, II, 1304
13. Skita I., Frank T., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 34. 3291; C. C. 1901.I.1169.
14. Tafel S., *Liebigs Ann.*, 301, 285 — 348. 13,8; C.C. 189 . II. 718—721.
15. Zwiker M. G. B., Robinson Y. Rex., *J. Amer. Chem, Soc.*, 64, 790—793, april. 1942; C.C. 1943, II, 1. 28.

DOZAREA COMPLEXOMETRICĂ A TORIULUI ÎN PREZENȚA CERIULUI

Dr. Sanda Lupan

În ultimul timp se utilizează pe o scară tot mai largă titrările complexometrice, bazate pe proprietatea unor anumite substanțe organice, numite complexoni, de a forma combinații complexe cu unii ioni metalici. Aceste titrări sînt exacte și permit în același timp o serie întreagă de separări.

Complexonii sînt în general aminoacizi, caracterizați prin prezența a cel puțin unei grupări $-N=(CH_2-COOH)_2$ în moleculă. Din cele peste douăzeci de combinații de tipul complexonilor cunoscute pînă astăzi (majoritatea studiate de G. Schwarzenbach și elevii săi),cele mai utilizate sînt acidul etilendiamintetraacetic (Complexon sau Chelaton II) și sarea disodică a acestuia (Complexon sau Chelaton III), a cărui formulă este următoarea:



Pentru prescurtare se notează cu Na_2H_2Y.

Această combinație se disociază în apă punînd în libertate ionul H_2Y'. Acest ion se unește cu ionii metalici din soluție, punînd în libertate doi atomi de hidrogen. Un gram ion de complexon se unește întotdeauna cu un gram cation de metal, indiferent de valența acestuia.

La început titrările cu complexoni se reduceau la determinarea alcalimetrică a ionilor de hidrogen puși în libertate.

Mai tîrziu s-au introdus așa numiții indicatori complexometrici, cu ajutorul cărora se poate determina, datorită unei schimbări nete de culoare, punctul dispariției ionilor metalici din soluție, prin legarea lor în complexul respectiv.

Indicatorii complexometrici utilizați mai des sînt: „Murexid" — sarea de amoniu a acidului purpurinic ($C_8H_5O_8N_5$); „Eriochromschwarz" — sarea de sodiu a acidului (1-hidroxi-2-naftilazo-) -5-naftol -4-sulfonic; „Phtaleinkomplexon", produs de condensare din crezolftaleină, formaldehidă și acid iminodiacetic; „Tiron" — sarea disodică a acidului pirocatechin-3,5-disulfonic; „Brenzkatechinviolett" — pirocatechin — sulfonftaleină.

În lucrarea de față am căutat să aplicăm și noi această metodă complexometrică de titrare pentru separarea toriului de ceriu. După cum se știe metodele de separare a acestor două elemente sînt puține, majoritatea gravimetrice.

Într-un număr anterior al Revistei de Chimie [1], am publicat un studiu asupra dozării și separării gravimetrice a toriului și a ceriului. Am arătat acolo că din metodele gravimetrice de separare accesibile mi s-a părut cea mai indicată aceea a precipitării toriului ca iodat. După cum am menționat însă și în lucrare, metoda este costisitoare, utilizînd cantități mari de reactivi. În același timp o metodă titrimetrică va fi mult mai rapidă decît o metodă gravimetrică, aceasta din urmă necesitînd filtrări, calcinări, cîntăriri, care lungesc determinarea.

Utilizînd o indicație sumară asupra dozării complexometrice a toriului, din lucrarea lui Přibil [2] am studiat această metodă pentru dozarea toriului, extinzînd-o și la stabilirea condițiilor ei de aplicare în prezența unor cantități destul de mari de ceriu.

Pentru dozarea toriului se utilizează ca indicator Brenzkatechinviolett-ul, care dă cu toriul în soluție slab acidă o coloratie roșietică, iar în soluție alcalină, o coloratie albastră. Indicatorul se dizolvă ușor în apă și se poate păstra mult timp fără să se descompună.

Metoda de lucru pentru toriu, citată în lucrarea lui Přibil, prevede să se lucreze în soluție azotică, la $pH = 2 - 3$ și titrînd apoi cu o soluție de complexon cu factor cunoscut în prezență de cîteva picături de indicator,

1 cm³ complexon 0,1 *m* = 23,21 mg Th sau 26,4 mg ThO_2.

Cum factorul soluției este mare, noi am utilizat pentru încercările noastre o soluție de complexon de 0,01 *m*.

Prepararea soluției 0,01 *m* de complexon

Se dizolvă 7, 444 g Complexon III în 2 l apă distilată. Este bine ca soluția să fie păstrată într-o sticlă cu pereții parafinați în interior. Pentru stabilirea titrului soluției, noi am utilizat o soluție de zinc metalic foarte curat dizolvat în acid clorhidric, în prezența unei cantități mici de brom. Titrarea s-a făcut în prezență de Brenzkatechinviolett.

Pentru analizele curente este bine să se stabilească factorul soluției de complexon, față de o soluție cunoscută de toriu.

Lucrînd în condițiile stabilite de metoda descrisă, pe soluții de toriu de concentrație cunoscută, am obținut rezultate foarte mulțumitoare (tabela 1).

Tabela 1

DETERMINAREA TITRIMETRICA A TORIULUI

Nr probei	Th prezent mg	Complexon cm³	Th găsit mg	Condiții de lucru
1	0,93	0,4	0,94	În soluție azotică $pH = 2 - 3$
2	1,86	0,8	1,87	În soluție azotică $pH = 2 - 3$
3	4,65	2,0	4,69	În soluție azotică $pH = 2 - 3$
4	9,30	4,1	9,51	În soluție azotică $pH = 2 - 3$
5	9,30	4,0	9,36	În soluție azotică $pH = 2 - 3$
6	18,60	8,1	18,79	În soluție azotică $pH = 2 - 3$
7	4,65	2,1	4,87	În prezența a 10 cm³ alcool
8	4,65	1,9	4,45	etilic în 50 cm³ soluție.
9	0,93	0,4	0,93	În soluție clorhidrică.
10	18,60	8,0	18,56	În soluție clorhidrică.

Pentru obținerea unei precizii și mai mari, se poate lucra cu o soluție mai diluată de complexon (de exemplu 0,005 *m*). Cu soluția 0,01 *m* cu care am lucrat noi, 0,1 cm³ soluție de complexon poate da o diferență de 0,2 mg Th. Încercînd să titrăm toriul în prezența ceriului în aceleași condiții, am întîmpinat însă dificultăți. Pentru ca ceriul să nu influențeze titrarea toriului, el trebuie să se găsească în forma redusă, trivalentă. Lucrînd în soluție azotică însă, ceriul se oxidează din nou și distruge indicatorul, care nu se mai colorează nici în prezența toriului. Am încercat atunci titrarea în soluție clorhidrică în loc de azotică. Prezența acidului clorhidric nu influențează titrarea toriului, dacă se menține *p*H-ul cerut de metodă (tabela 1).

Reducerea ceriului la forma trivalentă s-a făcut prin fierberea soluției clorhidrice cu alcool etilic. Prezența alcoolului în soluție, chiar în cantități destul de mari (10 cm³ în 50 cm³) nu influențează titrarea toriului (tabela 1), pe cînd în cazul cînd reducerea s-ar face cu H_2O_2, urme de H_2O_2 rămase în soluție, împiedică titrarea.

S-a mai observat, de asemenea, că este mai bine ca după dezagregarea sumei oxizilor de ceriu și toriu să se aducă soluția la sec și să se reia reziduul de la început cu cantitatea necesară de acid clorhidric. Vrînd să neutralizăm soluția cu amoniac adăugînd apoi cantitatea necesară de acid, nu s-a mai obținut coloratia roz în prezența toriului, chiar dacă soluția a mai fost încă odată fiartă cu alcool.

Din încercările efectuate s-a constatat că o cantitate de 0,5 cm³ HCl concentrat în 250 ml soluție este suficientă pentru a obține o bună coloratie. La o aciditate mai mare, indicatorul dă el însuși o coloratie roz chiar în lipsa toriului, coloratie care persistă și după adaos de complexon. Lucrînd cu soluția de aciditate indicată, în absența toriului, se obține în prezența ceriului trivalent o coloratie galbenă, care în prezența toriului capătă o nuanță net roz.

Tabela 2

DOZAREA TORIULUI ÎN PREZENT CERIULUI

Nr. probei	Th prezent mg	Ce prezent mg	Complexon cm^3	Th găsit mg^3	Volum cm^3	Alcool cm^3	Condiţii de lucru
1	4,65	20	—	—	100	—	În soluţie azotică, indicatorul nu mai reacţionează cu Th.
2	4,65	20	—	—	100	10	Soluţie clorhidrică. Redus Ce cu alcool, neutralizat şi adus la $pH=2$ cu HNO_3. Nu se obţine coloraţie.
3	4,65	20	1,9	4,44	200	10	Soluţie clorhidrică. Potrivit aciditatea de la început. Fiert cu alcool.
4	0,93	20	0,4	0,94	200	5	Soluţie clorhidrică. Potrivit aciditatea de la început. Fiert cu alcool.
5	0,93	20	0,4	0,94	200	5	În soluţie clorhidrică. Potrivit aciditatea de la început.
6	4,65	20	2,05	4,75	200	5	
7	9,30	20	4,1	9,51	200	5	
8	0,93	50	0,4	0,94	250	15	
9	1,86	50	0,9	2,08	250	15	
10	4,65	50	2,0	4,69	250	20	,,
11	0,93	100	0,4	0,94	200	20	
12	0,93	100	0,4	0,94	250	20	
13	0,93	100	0,4	0,94	200	20	,,
14	1,86	100	0,75	1,74	200	20	
15	1,86	100	0,85	1,97	200	20	
16	2,79	100	1,15	2,67	200	20	,,
17	4,65	100	1,9	4,44	200	20	
18	13,95	100	6,00	13,92	200	20	
19	18,6	100	8,20	19,0	200	20	,,
20	18,6	100	8,15	18,90	200	20	
21	0,93	300	0,4	0,94	250	20	
22	0,93	500	0,45	1,04	250	20	,,
23	2,79	500	1,25	2,90	250	20	
24	4,65	500	1,9	4,41	250	20	
25	18,6	500	8,00	18,68	250	20	,,

Ţinînd seama de observaţiile făcute am stabilit următoarele condiţii de lucru pentru dozarea toriului în minereuri, cu separarea simultană de ceriu:

Precipitatul de oxizi de toriu şi de ceriu obţinut după metoda descrisă în articolul anterior [1] este dizolvat prin încălzire cu acid clorhidric şi cîteva cristale de iodură de potasiu (0,01 — 0,02 g KI). Soluţia este evaporată la uscare (preferabil pe baia de apă), astfel încît să nu rămînă picături de acid nici pe pereţii paharului. Se umectează reziduul cu 0,5 cm^3 acid clorhidric concentrat exact măsuraţi şi se diluează cu puţină apă. Reziduul trebuie să se dizolve complet. Se aduce volumul cu apă la 50 cm^3, se adaugă 10 — 20 cm^3 alcool etilic (după cantitatea de precipitat luată în lucru) şi se fierbe pînă la decolorarea soluţiei. Eventual se mai adaugă cîte puţin alcool. Se răceşte soluţia, se diluează cu apă distilată la circa 250 cm^3 şi se adaugă 4 — 5 picături de soluţie 0,1 % de Brenzkatechinviolett. Se titrează cu o soluţie 0,01 *m* de complexon pînă la coloraţia net galbenă.

În timpul titrării soluţia de complexon trebuie adăugată cu încetul, picătură cu picătură. De asemenea, este bine, mai ales la început, ca titrarea să se facă în prezenţa unei probe martor, care să aibă coloraţia punctului final.

Prin înmulţirea numărului de cm^3 de complexon 0,01 *m* utilizaţi la titrare, cu factorul 0,00264 aflăm cantitatea de oxid de toriu aflat în amestecul de oxizi cîntărit. Prin diferenţă obţinem cantitatea de oxid de ceriu.

Pentru controlul metodei am lucrat la început pe amestecuri cunoscute de ceriu şi de toriu. Rezultatele sînt trecute în tabela 2. De la încercarea nr. 3, toate celelalte determinări sînt efectuate în soluţie clorhidrică şi potrivind de la început aciditatea.

S-au putut doza cu această metodă cantităţi de toriu, variind de la 1 mg la 18,6 mg în prezenţă de cantităţi de ceriu pînă la 500 mg. Prezenţa ceriului în forma redusă nu împiedică cu nimic titrarea toriului. Din contra, în soluţie de acid azotic, chiar la $pH = 2$, prezenţa ceriului împiedică titrarea toriului (încercările 1 şi 2 din tabela 2).

În concluzie, ţinînd seama de observaţiile şi de modificările aduse, metoda de titrare complexometrică a toriului permite o bună separare de ceriu, metoda fiind mult mai rapidă decît metodele gravimetrice. Elementele care ar mai putea fi prezente, ca lantan, praseodym, neodym, nu influenţează titrarea toriului. Alte elemente care ar putea influenţa titrarea (cum ar fi fierul trivalent) au fost separate înainte prin precipitarea şi purificarea oxalaţilor de ceriu şi toriu.

Bibliografie

1. Lupan S. *Dozarea gravimetrică a ceriului şi a toriului în minereuri*, Revista de Chimie nr. 11, 1956.
2. Přibil E. „*Komplexometrie*" pag. 13, Chemapol. Cehoslovacia.

APLICAREA ANALIZEI ELECTROGRAFICE LA IDENTIFICAREA PRINCIPALELOR ELEMENTE DE ALIERE ÎN OȚELURI

Lector B. Medianu și
asist. V. Manu
de la Inst. Politehnic Or. Stalin

în colaborare cu

Ing. O. Butaliu și
chimist V. Kopony
Uz. Steagul Roșu Or. Stalin

UNA din problemele cele mai frecvente ce se pun punctelor de control chimic la recepție și debitare, din cadrul uzinelor metalurgice este sortarea și debitarea materialelor după elementele de aliere ce le conțin.

Folosirea în acest scop a unei metode simple și rapide aplicabilă fiecărei piese în parte, ar descongestiona considerabil laboratorul de analize chimice, împiedicînd totodată introducerea de material nesortat în fluxul de fabricație.

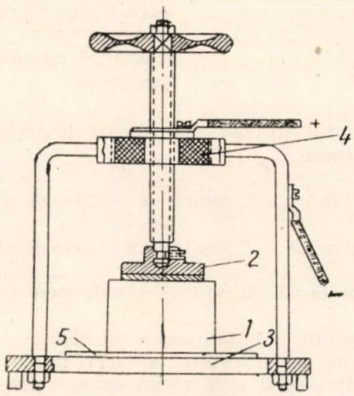


Fig. 1 Electrograf
1—proba; *2*—anod; *3*—catod de aluminiu; *4* — bușcă izolatoare.

Luînd în considerare caracteristicile unor metode de semimicroanaliză, ca analiza electrografică și cea în picături, apare evidentă utilitatea introducerii acestora în acele locuri de muncă, unde rapiditatea și simplitatea execuției reprezintă factorul esențial.

Dată fiind extrema simplitate a construcției și mînuirii electrografului, metoda prezintă în această privință avantaje față de analiza spectroscopică sau stilometrică, metode curent utilizate.

Propusă încă din anul 1929 de către Glazunov [1], analiza electrografică are aplicații în domenii foarte variate, ca : analiza calitativă a metalelor pure și a aliajelor [2], controlul acoperirilor galvanice [2, 3], analiza minereurilor, ș. a.

Principiul metodei

Analiza electrografică constă în dizolvarea anodică a probei, ionii formați fiind fixați, în migrarea lor spre catod, pe hîrtie de filtru, îmbibată cu soluție de electrolit sau electrolit și reactiv. Electrograma developată și fixată cu reactivi potriviți, permite identificarea ionilor prezenți.

Detaliile aparatului și montajului sînt date în fig. 1, 2 și 3.

Modul de lucru

Pe placa de aluminiu (catod) se așază o hîrtie de filtru, îmbibată cu soluția unui electrolit (de obicei $NaNO_3$), iar peste ea se pune proba metalică de cercetat, în prealabil curățită de oxizi (prin frecare cu hîrtie șmirghel, numai pe porțiunea ce vine în contact cu hîrtia de filtru). Se aplică timp de 5-15 secunde o tensiune de 4 — 10 V, astfel ca densitatea de curent citită la ampermetru să fie corespunzătoare celei indicate în tabela 1. Aceasta depinde de natura ionului urmărit și de suprafața probei. Încercările noastre au fost îndreptate în special asupra următoarelor obiective de interes practic imediat la recepționarea și debitarea materialelor de către Uzinele „Steagul Roșu" din Orașul Stalin :

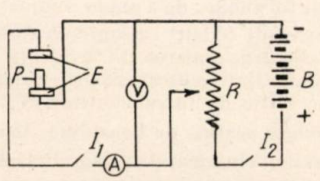


Fig. 2 Schema de legătură în circuitul electrografului
A — ampermetru; *B* — baterie de acumulator; *R* — reostat; *V* — voltmetru; $I_1 - I_2$ — întrerupătoare; *R* — electrograf; *p* — piesă metalică.

1. Separarea rapidă a oțelurilor aliate crom-nichel de cele crom-molibden sau crom.
2. Separarea rapidă a oțelurilor carbon de oțeluri aliate.
3. Identificarea altor elemente de aliere ca V, W, Co.

Executînd numeroase determinări comparative, s-a constatat că rezultatul analizei depinde în mai mică măsură de densitatea de curent aleasă, ceva mai mult de timpul de electroliză și în cel mai înalt grad de natura ionului căutat și de reactivul și electrolitul utilizat. Rezultatele determinărilor pentru principalele elemente de aliere sînt indicate în tabela 1.

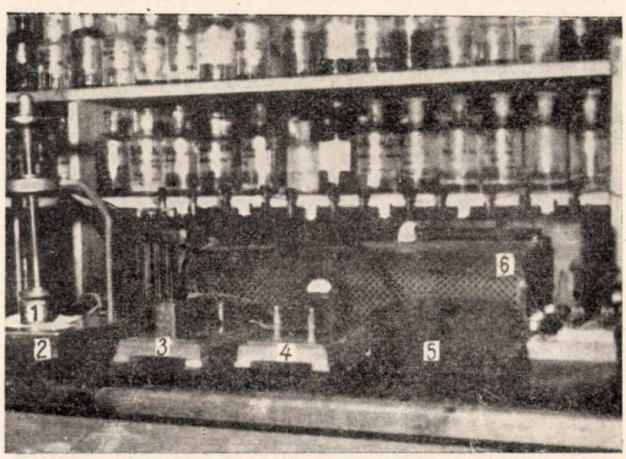


Fig. 3
1 — proba metalică; *2* — electrograf; *3* — întrerupător; *4* — voltmetru; *5* — ampermetru; *6* — reostat.

1. Identificarea nichelului

Reactivii folosiți :

a) Amestec de dimetilglioximă și acid acetic, preparat din : 30 ml acid acetic 2 *n*, 10 ml dimetilglioximă, soluție alcoolică 1 %, 5 — 10 picături soluție acetat de sodiu 2 *n*.

b) Soluția de spălare (dacă este nevoie) : acid acetic 2 *n*.

Electrograma se scoate în următoarele condiții : hîrtia de filtru împăturită în două, îmbibată cu electrolit și reactiv se expune timp de 4 — 5 secunde la o tensiune de 7 — 8 V, densitatea de curent fiind de 1 A/cm². Se obține o pată roz-carmin, datorită complexului de nichel-dimetilglioximă ce se formează.

Dacă se lucrează cu tensiune mai mare, sau dacă timpul de contact crește de la 4 — 5 secunde la 8 — 10 secunde, rezultă o pată ruginiu-roșcată, datorită fierului dizolvat anodic. În acest caz se impune o spălare a petei în acid acetic, timp de cîteva minute.

Compușii fierului se dizolvă, iar pe hîrtie rămîne numai pata roșie caracteristică nichel-dimetilglioximei.

Intensitatea colorației obținute permite și o apreciere cantitativă a conținutului de nichel din probă, însă numai în limite mai largi, ca : sub 1 %, circa 2 %, circa 4 % etc.

Tabela 1

Metalul identificat	Conținut %	Electrolit	Reactiv	Indicii pentru prezența ionului respectiv	Ionii jenanți	Cum se combat ionii jenanți	Densitate de curent optimă	Durata analizei
Ni	0,5—5	$CH_3-COONa$ + CH_3-COOH	Soluție alcoolică 1% α—dimetil-glioximă	Pată roz pînă la roșu-carmin	Fe^{2+}	Spălare cu CH_3-COOH 2*n*	1 A/cm²	5 s
Mo	0,12—0,6	$NaNO_3$ 30%	SCNK + $SnCl_2$	Soluția devine roșu-carmin	WO_4^{2-}	Cu HCl precipită în centru ca H_2WO_4	1,5 A/cm²	În serie (10 bucăți) 1 minut pro piesă Izolat: 6 minute pro piesă
Cr	0,75—14	$NaNO_3$ 30%	Soluție saturată de Na_2O_2 + acetat de benzidină	Inel albastru	Fe^{3+}, Co^{2+} Mn^{2+}, Ni^{2+} etc.	Na_2CrO_4 este solubil ceilalți precipită	1,5 A/cm²	În serie (10 bucăți) 1 minut pro piesă Izolat: 6 minute pro piesă

Selectivitatea analizei

Fierul nu poate fi considerat ion jenant, reactivul folosit poate forma cu fierul un complex de culoare roșie, însă ferodimetilglioxima nu se formează decît în mediu amoniacal, iar reacția de mai sus are loc în mediu acetic. Avantajele acestei analize sînt:

— timp scurt, cel mult 5 secunde;

— densitate de curent relativ mică, în comparație cu celelalte elemente urmărite.

Astfel se poate evita suprapunerea în electrogramă a fierului peste nichel și deci spălarea ulterioară cu acid acetic..

2. Identificarea molibdenului

Pentru molibden, spre deosebire de nichel, electrograma necesită o prelucrare ulterioară cu reactivul specific, pentru a localiza complexul de tiocianat format, care, datorită solubilității sale, are tendință pronunțată de a migra spre periferia petei.

Principiul determinării:

Electrograma se scoate pe o hîrtie de filtru, îmbibată cu soluția unui electrolit ($NaNO_3$ 30%). Amprenta se tratează cu un amestec de tiocianat de potasiu în mediu reducător de clorură stanoasă. Rezultă complexul de tiocianat și molibden $[MoO(SCN)_5]^{2-}$, de culoare roșie-carmin. Intensitatea colorației dă indicații asupra conținutului de molibden.

Reactivii folosiți:

a) Electrolit: soluție 30% $NaNO_3$.

b) Reactiv: 2 ml soluție SCNK 2 *n* și 8 ml soluție $SnCl_2$ preparată prin dizolvarea la cald a 10 g $SnCl_2$ și o bucățică de staniu metalic în 10 ml HCl 1 : 1. Se diluează pînă la 100 ml și se adaugă cîteva granule de staniu metalic.

Executarea determinării:

Electrograma pentru molibden se efectuează la o tensiune de 8 — 10 V și o densitate de curent de 1,5 A/cm², în timp de 8 — 12 secunde. Se poate executa electrografierea și fără măsurarea exactă a curentului, observînd doar aspectul petei formate, care trebuie să fie bine conturată și colorată în brun-roșcat închis. Pentru reducerea timpului de lucru și mai ales pentru compararea rezultatelor este bine să fie luate în analiză serii de 6 — 10 piese. Din electrogramele obținute se detașează bucăți cu suprafața de circa 1 cm², se așază în scobiturile unei plăcuțe de porțelan (în lipsă de plăcuțe, și în capsule mici) și se tratează pe rînd cu 8 — 10 picături mici de reactiv (amestec de KSCN și $SnCl_2$). Se lasă să stea timp de 5 minute pentru ca fierul prezent în probă să fie complet redus la ion feros. Pentru ca reactivul să pătrundă bine întreaga electrogramă, se agită ușor conținutul capsulei cu o baghetă de sticlă de dimensiuni corespunzătoare.

Se constată:

— În prezență de Mo sub 0,2%, soluția se colorează în roz deschis;

— În prezență de Mo între 0,4 — 0,6% soluția se colorează în roz-carmin;

— În prezență de Mo peste 0,6 %, soluția se colorează în carmin intens.

— În absența molibdenului, soluția rămîne incoloră.

Porțiunile din electrogramă astfel tratate, pot servi în continuare la identificarea wolframului, prin tratare cu acid clorhidric concentrat.

Selectivitatea analizei

Ionii care pot jena identificarea molibdenului cu reactivul SCNK + $SnCl_2$ sînt: Fe^{3+}, Co^{2+}, WO_4^{2-}.

Însă ionul Fe^{3+} este redus complet de $SnCl_2$ la Fe^{2+}.

Cobaltul împiedică dacă este în cantitate mare, întrucît complexul albastru pe care-l formează este disociat la sare cobaltoasă de culoare roz:

$$[Co(SCN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Co^{2+} + 4\ SCN^-$$

În analiza electrografică însă, cobaltul în procent mare iese în evidență pe electrogramă.

Wolframul formează și el un complex tiocianic, dar numai în mediu puternic clorhidric. Acest lucru trebuie avut în vedere la prepararea soluției de $SnCl_2$.

Durata unei determinări pentru molibden este:

— cu serii de 10 probe în capsule 45 — 60 secunde;

— cu probe izolate 6 minute.

3. Identificarea cromului

Principiul determinării:

O porțiune din electrograma obținută cu un electrolit oarecare ($NaNO_3$) se tratează cu soluție de Na_2O_2. Acesta are un rol dublu: de a oxida complet ionul Cr^{3+} la CrO_4^{2-} și de a fixa toți ceilalți cationi sub formă de produse greu solubile.

Pentru punerea în evidență a cromului sub formă de Na_2CrO_4 se folosește soluția formată, cu care se îmbibă o fișie de hîrtie de filtru cantitativă; aceasta se tratează apoi cu soluție acetică de benzidină. Ionul CrO_4^{2-} oxidează benzidina, iar după intensitatea colorației albastre și mai ales după timpul de apariție a acesteia, se poate aprecia prezența și conținutul aproximativ al cromului în probă.

Reactivii folosiți:

a) Electrolit: soluție 30% $NaNO_3$.

b) Soluție saturată și proaspătă de peroxid de sodiu.

c) Soluție acetică de benzidină preparată astfel: la 0,1 g benzidină, dizolvată la încălzire ușoară în 10 ml acid acetic glacial, se adaugă 10 ml soluție saturată de acetat de sodiu și 70 ml apă.

Executarea determinării:

Din electrograma scoasă pentru identificarea molibdenului se ia o bucată de circa 1cm², se așază într-o capsulă mică de porțelan și se tratează cu 10—15 picături soluție saturată și proaspătă de Na_2O_2. Se lasă să reacționeze timp de 3—4 minute agitînd ușor cu o baghetă, pentru a bloca astfel sub formă de precipitat toți ionii jenanți. În soluția obținută se introduce apoi capătul unei fișii de hîrtie de filtru cantitativă. Filtrarea precipitatului are loc chiar pe hîrtie. În apropierea petei umede formate se umectează fișia uscată cu soluție de benzidină (cu ajutorul unei pipete capilare). Acolo unde cele două soluții vin în contact, apare imediat o dungă albastră, dacă proba conține peste 0,4 % crom. La un conținut mai mic de crom, dunga apare după 3—4 minute.

După uscarea hîrtiei, procentele mai mari de crom pot fi apreciate mai bine după linia de demarcație albastră intensă, distinctă de zona de culoare albastră deschisă, care se formează și la urme de crom.

Selectivitatea analizei

Reacția caracteristică pentru crom constă în oxidarea benzidinei la albastru de benzidină, de către ionul CrO_4^{2-}. Dar coloratia albastră a benzidinei oxidate apare și în prezența soluțiilor altor ioni, ca: Mn^{2+} Co^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Bi^{3+}, în prealabil tratate cu Na_2O_2.

Este necesar să se stăpînească bine condițiile de lucru ale analizei pentru a asigura blocarea totală a ionilor concurenți. Numai ionul Cr^{3+} formează sub acțiunea peroxidului de sodiu o combinație ușor solubilă în apă (Na_2CrO_4) și care poate migra; toți ionii jenanți sînt reținuți sub formă de hidroxizi, în precipitatul ce se separă. Se poate încălzi ușor capsula, pentru a accentua și accelera precipitarea.

Analiza astfel condusă se prezintă atît sensibilă, cît și selectivă.

Timpul necesar pentru identificarea cromului este:

— în serii de 10 probe: 45—60 secunde;

— pentru probe izolate: 6 minute.

Densitatea de curent optimă și durata trecerii curentului: ca la molibden.

Concluzii

Metoda permite separarea oțelurilor aliate de cele nealiate și în cazurile discutate mai sus și diferențierea oțelurilor aliate între ele.

Necesitînd o aparatură simplă, ușor de procurat și care nu se poate defecta, cantități neînsemnate de reactivi, timp de lucru extrem de redus, și fiind executată fără strunjituri, fără nișă, atacul cu acizi nemai fiind necesar, fără filtrări și separări îndelungate, cu cantități imperceptibile de substanță analizată, ea poate fi aplicată și de un tehnician (laborant) însărcinat cu recepționarea materialelor (după o prealabilă instruire).

Metoda nu permite însă decît o apreciere aproximativă a conținutului cantitativ de crom, nichel și molibden în oțeluri, ca:

— aproximativ 0,40 %, 0,70 %, 3 %, 14 % crom;
— aproximativ 2 %, 4 % nichel;
— aproximativ 0,2 %, 0,4 %, 0,6 % molibden.

Ea nu permite deci separarea riguroasă a oțelurilor carbo-crom între ele, sau încadrarea oțelurilor în mărcile respective. Totuși, compararea coloratiei obținute și a vitezei cu care aceasta apare, permite unui analist încercat aprecierea conținutului în crom, pe bază de încercări pe proba etalon. În plus, prin folosirea unor sugestii din literatura recentă [4], [5] și anume a electroringcolorimetriei, metoda poate fi mult sensibilizată, iar aparatul poate fi și mai mult simplificat, devenind ușor portabil (ca un stilou).

Față de avantajele prezentate de analiza electrografică pentru identificarea principalelor elemente de aliere a oțelurilor, în comparație cu metodele obișnuite ale atacului chimic, considerăm că organizarea unui punct de control al materialelor pe baza acestei metode, în cadrul Uzinelor „Steagul Roșu" și a altor întreprinderi similare, ar fi de un real folos în procesul de producție, eliminînd introducerea de material nesortat — fie datorită furnizorului, fie a depozitării defectuoase — în fluxul de fabricație.

Bibliografie

1. Glazunov u. Krivohlavy, *Zeitschr. f. phys. Chemie*, 1932, 14, 375.
2. Blok, *Analiza calitativă*, Ed. Tehnică., 1955, 452.
3. * * *, *Revista de Chimie*, nr. 3/1957.
4. Weisz H., *Die Ringofenmethode*, Microchimica Acta, 4—6, 1956.
5. Stephen W., *The use of the Weisz-Ringoven in Electrograph Analysis*, Microchimica Acta, nr. 10/1956.
6. Feigl F., *Tüpfelanalyse*, Wien, 1921.
7. Tananaev N. A., *Analiză în picături*, Ed. Tehnică 1956.

O NOUĂ METODĂ PENTRU DETERMINAREA SEMI-MICROGRAVIMETRICĂ A CUPRULUI

V. Armeanu și D. Bardan

De mai mulți ani am întreprins un studiu pentru cunoașterea acțiunii substituenților în reactivi asupra proprietăților fizice și chimice ale combinațiilor complexe generate de ei.

O primă lucrare, întreprinsă de unul dintre noi a avut drept obiectiv cunoașterea variațiilor proprietăților analitice ale combinațiilor complexe obținute cu fenilendiaminele (orto, meta și para), în comparație cu combinațiile analoge cu etilendiamina și propilendiamina, adică studierea influenței nucleului aromatic, în cazul diaminelor, în comparație cu combinațiile respective alifatice.

Ne-am fixat mai întîi asupra combinațiilor complexe duble, avînd anionul complex tetraiodomercuriat, iar drept cation complex ammina respectivă a cuprului, analoge combinațiilor $[HgJ_4]$ $[Cu\ en_2]$ și $[Hg\ J_4]$ $[Cu\ pn_2]$, obținute și utilizate de către Gh. Spacu și colaboratorii săi, pentru dozările gravimetrice ale mercurului și ale cuprului [1, 2].

Am obținut atunci combinația cu orto-fenilendiamina: (*o*-phen) adică $[Hg\ J_4]$ $[Cu\ o\text{-}phen_2]$, pe care am utilizat-o pentru identificarea și dozarea cuprului. Aceeași combinație a fost obținută și utilizată de către N. T. Tarasievich [3] pentru dozarea cuprului și a mercurului.

În lucrarea de față, prezentăm continuarea studiului cu meta-fenilendiamina, urmînd să studiem mai tîrziu combinația cu para-fenilendiamina, spre a institui metode de dozare a mercurului și a cuprului.

Ne propunem ca, pe viitor, la toate aceste combinații cu etilendiamina, cu propilendiamina și cu cele trei fenilendiamine, să studiem comparativ proprietățile lor fizice și chimice, care interesează și chimia analitică, anume constantele lor de stabilitate, produsul de solubilitate, specificitatea, spectrul de absorbție în vizibil și în ultraviolet, spre a cunoaște felul cum variază aceste constante în raport cu compoziția și cu structura aminei.

F. Feigl [4], împreună cu cîţiva elevi ai lui, începînd din anul 1924, a preparat unele combinaţii metalice cu *o*-fenilendiamina. De asemenea, W. Hieber [5] şi colaboratorii săi au făcut un studiu comparativ al proprietăţilor combinaţiilor obţinute de ei cu halogenurile şi cu sulfiţii de Co, Ni, Zn, Cd cu *o*-fenilendiamina, în comparaţie cu combinaţiile respective cu etilendiamina, pirocatechina şi cu glicolul, găsind că nucleul aromatic conferă diaminelor proprietăţi de formare a complecşilor mult mai slabe decît combinaţiile alifatice.

Combinaţia complexă, care rezultă dintr-o sare solubilă de cupru cu *m*-fenilendiamină (*m*-phen), obţinută de Katakouzinos [6] în anul 1930, [Cu *m*-phen$_2$] X_2 în mediu acid (*p*H circa 2), tratată cu tetraiodomercuriat de potasiu, dă un precipitat cristalin de culoare neagră. Reacţiile care au loc sînt următoarele:

$$Cu\,SO_4 + 2\,m\text{-phen} = [Cu\,m\text{-phen}_2]SO_4. \quad (1)$$

$$[Cu\,m\text{-phen}_2]SO_4 + K_2[Hg\,J_4] = [Cu\,m\text{-phen}_2]\,[Hg\,J_4] \quad (2)$$

Complexul produs în reacţia (2) este greu solubil în apă şi în solvenţii organici uzuali (alcool, eter, acetonă) şi practic insolubil în exces de reactiv. El este stabil la aer, chiar la încălzirea în etuvă la 105—110°C, nemodificîndu-şi nici culoarea şi nici greutatea în aceste condiţii.

Bazîndu-ne pe reacţiile anterioare, am pus la punct o metodă de determinare gravimetrică a cuprului, după cum urmează.

Determinarea cuprului

S-au folosit următoarele soluţii:

1) *m*-fenilendiamină 2% în apă; soluţia trebuie păstrată la întuneric şi poate fi utilizată timp de circa zece zile. Înainte de folosire, se filtrează pînă ce se obţine o soluţie limpede;
2) iodură de potasiu 10%;
3) acid sulfuric diluat (2 ml acid concentrat la 100 ml apă);
4) soluţie de clorură mercurică 2%;
5) soluţie de acetat de sodiu 10%;
6) soluţia de spălare se prepară în momentul întrebuinţării în modul următor: 1 ml soluţie $HgCl_2$ cu minimum de KJ pentru trecerea în soluţie, se diluează cu apă la 100 ml şi se adaugă 1 ml, soluţie *m*-fenilendiamină 2% diluată cu 20 ml apă.

Modul de lucru

Se foloseşte o soluţie de sulfat de cupru, care să conţină 0,05 g la 0,2 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, într-o probă de 10—20 ml sau 10—50 mg cupru într-o probă. În soluţia uşor acidulată cu acid sulfuric, s-au adăugat — drept tampon acetic — 4-5 ml soluţie de acetat de sodiu.

În soluţia astfel pregătită, se adaugă un mic exces din soluţia de *m*-fenilendiamină, pînă la obţinerea unei culori negre.

La primele picături de reactiv, soluţia devine galbenă-verzuie, apoi verde deschis, verde închis şi numai la sfîrşit, cînd reacţia este terminată, produsul devine negru, formîndu-se şi un precipitat de compoziţia: [Cu *m*-phen$_2$] $SO_4 \cdot H_2O$ (Tarasievich [3]). Se adaugă acid sulfuric diluat pînă se dizolvă precipitatul format (soluţia are *p*H ≅ 2). Se va avea grijă ca aciditatea să nu fie mai mare.

Peste soluţia astfel preparată, se adaugă, agitînd continuu, picătură cu picătură, o soluţie de $K_2[Hg\,J_4]$, pînă la precipitarea totală. Precipitatul sub formă de cristale negre apare imediat. La sfîrşit se agită bine, apoi se lasă să se limpezească soluţia timp de circa 15 minute.

Precipitatul se filtrează printr-un creuzet filtrant, se spală de 3—4 ori cu cîte 5 ml din soluţia de spălare, apoi de 2 ori cu cîte 2—5 ml de apă distilată, se usucă la 105—110°C şi la urmă se cîntăreşte.

Soluţia de tetraiodomercuriat de potasiu se obţine adăugînd cu picătura soluţia de iodură de potasiu la un volum de 5—10 ml din soluţia de clorură mercurică, pînă ce precipitatul format abia se dizolvă, avînd grijă ca iodura de potasiu să nu fie în exces. Se lucrează la temperatura ordinară.

Greutatea moleculară a combinaţiei obţinute: [Cu *m*-phen$_2$] [Hg J_4] fiind 988,14 — factorul pentru Cu este 0,06433.

Rezultatele obţinute sînt date în tabela alăturată. Cantităţile de cupru dozat fiind de ordinul centigramelor, metoda poate fi socotită semi-microgravimetrică.

Erorile fiecărei determinări se calculează în felul următor:

Eroarea mijlocie a fiecărei determinări:

$$e_m = \sqrt{\frac{\Sigma\Delta^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{6{,}5234}{11}} = \sqrt{0{,}593} = \pm 0{,}77\ \%\ Cu.$$

Eroarea probabilă a fiecărei determinări:

$$e_p = 0{,}6745 \cdot e_m = \pm 0{,}6745 \times 0{,}77 = \pm 0{,}51\ \%,\ Cu.$$

Eroarea mijlocie a mediei aritmetice:

$$E_m = \sqrt{\frac{\Sigma\Delta^2}{n\,(n-1)}} = \sqrt{\frac{6{,}5234}{132}} = \sqrt{0{,}0494} = \pm 0{,}222\ \%\ Cu.$$

Eroarea probabilă a mediei aritmetice:

$$E_p = 0{,}6745.\ E_m \pm 0{,}222 \times 0{,}6745 = \pm 0{,}15\ \%\ Cu.$$

Valoarea procentuală determinată este afectată, deci, de o eroare probabilă de ± 0,15 g Cu/100 g Cu.

În ultimele patru formule, am luat drept eroare a fiecărei determinări Δ, eroarea relativă procentuală E_R, fiindcă fiecare determinare s-a făcut pe cantităţi variabile de substanţă cîntărită. Era necesar să se raporteze toate erorile la o aceeaşi cantitate iniţială, de exemplu la 1 g de cupru sau la 100 g cupru luat în analiză. Am ales ultima, E_R fiind deja calculată.

S-au calculat şi rezultatele fiecărei determinări în procente de cupru, găsindu-se valorile următoare, în ordinea dată a analizelor:

25,11%, 25,09%, 25,70%, 25,39%, 25,36%, 25,48%, 25 ,41% 25,45%, 25,50%, 25,67%, 25,44% şi 25,28%.

Media aritmetică a lor este: 25,406% Cu.

DOZAREA SEMI-MICROGRAVIMETRICA A CUPRULUI

Nr. probei	Cu $SO_4 \cdot 5H_2O$ luat în analiză S grame	Cuprul în probă calculat g	Precipitat cîntărit g	Cuprul găsit g	Diferenţa Δmg	Eroare absolută $E_A = \frac{100\,\Delta}{S}$ %	Eroare relativă $E_R = \frac{100\,\Delta}{Cu}$ %
1	0,0506	0,01288	0,1974	0,01270	−0,18	−0,35	−1,39
2	0,0614	0,01563	0,2395	0,01540	−0,23	−0,37	−1,47
3	0,0498	0,01268	0,1989	0,01280	+0,12	+0,24	+0,94
4	0,1028	0,02617	0,4057	0,02610	−0,07	−0,07	−0,27
5	0,1114	0,02836	0,4390	0,02824	−0,12	−0,10	−0,42
6	0,1273	0,03240	0,5032	0,03237	+0,03	+0,02	+0,09
7	0,1126	0,02868	0,4449	0,02862	−0,06	−0,05	−0,20
8	0,1031	0,02629	0,4086	0,02628	−0,01	−0,009	−0,04
9	0,1098	0,02795	0,4352	0,02800	+0,05	+0,04	+0,17
10	0,1476	0,03757	0,5791	0,03725	−0,32	−0,21	−0,85
11	0,1965	0,05003	0,7770	0,04999	−0,04	−0,02	−0,08
12	0,1605	0,04085	0,6306	0,04056	−0,29	−0,18	−0,70

Erorile individuale f față de această medie aritmetică sînt:
−0,296 −0,316 +0,294 −0,016 −0,046 +0,074 +0,004
+0,044 +0,094 +0,264 +0,034 −0,126

Calculînd cu aceste valori erorile, ca mai sus, căpătăm:

$$e_m = \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0{,}379}{11}} = \pm 0{,}18\ \%\ \text{Cu}$$

$$e_p = \pm 0{,}6745 \times 0{,}18 = \pm 0{,}12\ \%\ \text{Cu}$$

$$E_m = \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{0{,}379}{132}} = \pm 0{,}05\ \%\ \text{Cu}$$

$$E_p = \pm 0{,}6745 \times 0{,}05 = \pm 0{,}03\ \%\ \text{Cu}.$$

Valoarea procentuală determinată este, deci, afectată de o eroare probabilă de ±0,03 la 100 g Cu.

Institutul Politehnic București, Laboratorul de Chimie Generală, comunicată în sesiunea științifică din 27—28 iunie 1957.

Bibliografie

1. Spacu Gh. și Suciu G., *Bull. Soc. Sc. Cluj*, t IV, 1929, p. 403—408, 512—520.
2. Spacu Gh. și Spacu P., *Bull. Soc. Sc. Cluj*, t VI, 1932, p. 471—476.
3. Tarasievich N. T., *J. Analit., Himii.* nr. 4, p. 108.
4. Feigl F. și Fürth M., *Monatsh. 48*, 1927, p. 445.
   Wagner R., *Dizertația Würzburg* 1924.
   Nasser B., *Dizertația Würzburg* 1925.
   Liebigs Ann., *444*, 1925, p. 249.
5. Hieber W., Schliessmann C. și Ries Karl, *Ztsch. f. anorg. allg. Chem. 180*, 1929, p. 89—104.
6. Katakousinos D., *Practika* (Acad. Athenon), *5*, 1930, p. 105—109 și C. A. *27*, 1933, p. 3163.
7. Heiber W., Ries Karl, Ibidem, *180*, 1929, p. 105—109.

DIN ACTIVITATEA A. S. I. T.

OBSERVAȚII CU PRIVIRE LA DETERMINAREA DURITĂȚII APELOR INDUSTIALE

Chim. R. Pătrășcioiu

În mod obișnuit, metoda folosită pentru determinarea durității din apele industriale este aceea recomandată prin STAS-ul pentru ape potabile, adică determinarea prin analiză a durității totale și a durității temporare, iar duritatea permanentă se obține scăzînd duritatea temporară din duritatea totală. Metoda prevede că atunci cînd duritatea temporară este egală sau mai mare decît duritatea totală, duritatea permanentă se determină prin analiză.

În numeroase analize executate asupra apelor de alimentare industriale, am constatat împreună cu Dr. Pitiș, că duritatea temporară determinată prin calcul din alcalinitatea apei față de metiloranj, nu este reală, adică datorită bicarbonaților de calciu și de magneziu, și reprezintă și pe aceea datorită bicarbonaților alcalini.

Pentru a obține duritatea temporară reală, este necesar ca totdeauna la apele de alimentare industrială să se determine duritatea permanentă prin analiză, indiferent că duritatea temporară obținută prin titrare în prezență de metiloranj este mai mică, egală sau mai mare decît duritatea totală, iar apoi duritatea temporară reală se va obține prin scăderea durității permanente din duritatea totală.

Analizînd diferite probe de apă în acest mod, a rezultat totdeauna că durităților permanente sînt mai mari și durităților temporare mai mici decît acelea date prin modul de lucru folosit după indicațiile STAS pentru ape potabile, după cum reiese din tabela 1.

Dacă la o analiză de potabilitate a apei, o diferență de cîteva grade de duritate în minus pentru duritatea permanentă poate să nu creeze prejudicii, pentru determinările de duritate făcute în vederea folosirii apelor în scopul utilizării industriale, aceste diferențe pot induce în eroare beneficiarii, conducînd la proiectări de utilaje și folosințe nepotrivite.

Tabela 1

DURITĂȚILE APELOR INDUSTRIALE

Proveniența apei analizate	Duritatea				
	Totală	Temporară		Permanentă	
	Metoda STAS	Metoda STAS	Metoda propusă	Metoda STAS	Metoda propusă
1. Rîul Suceava, la Burdujeni	12,9	10,9	9,1	2,0	3,8
2. Rîul Sadu, la Sadu	1,5	0,9	0,1	0,6	1,4
3. Canal Bega, la Timișoara	4,1	3,1	0,2	1,0	3,9
4. Rîul Someș, la Cluj	4,1	3,4	3,2	0,7	0,9
5. Izvorul Parc din Azuga	10,4	9,5	5,9	0,9	4,5
6. Pîrîul Pietricica, la Piatra Neamț	21,7	16,4	12,2	5,3	9,5
7. Valea Glodului la Azuga	8,4	7,8	4,5	0,6	3,9
8. Valea Ureche la Azuga	8,8	7,8	4,0	1,0	4,8
9. Conducta oraș Cluj	10,4	7,3	7,3	3,1	3,1
10. Conducta oraș Oradea	5,4	4,6	1,7	0,8	3,7
11. Conducta București, Calea Rahovei	10,6	9,0	6,3	1,6	4,3
12. Puț adîncime Arad (Fabrica de spirt)	13,0	12,6	9,1	0,4	3,9
13. Puț suprafață (Fabrica de ulei Oradea)	16,4	12,9	9,0	3,5	7,4
14. Puț 1 (Fabrica „Munca") Oradea	17,1	10,6	6,6	6,5	10,5
15. Izvor Solca (Fabrica de bere)	11,8	10,8	8,0	1,0	3,8

Comunicare prezentată la Cercul de referate A.S.I.T.-București, Secția Chimie, Grupa „Ape industriale", aprilie 1957.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Analitică

DETERMINAREA NITROMETANULUI Nitrometanul poate fi determinat în prezența altor nitroparafine, cu ajutorul 1,2-naftochinon-4-sulfonatului de sodiu în soluție alcalină (pH = 9,5) cu care se formează un compus de culoare violetă. Acest compus poate fi extras cu alcool amilic și determinat cantitativ prin fotometrie la 585 mμ. În concentrații de 5—30 γ legea lui Beer este valabilă, pînă la o exactitate de 2%.

Avînd în vedere că nitrometanul poate fi separat de celelalte nitroparafine prin distilare azeotropă cu metanol, metoda poate fi și mai sensibilă, după executarea distilării. În acest caz se poate identifica 1 parte nitrometan în 10^4 părți nitroparafine.

02—3—005

O IDENTIFICARE GENERALĂ A COMPUȘILOR DE AZOT ORGANICI Pentru identificarea compușilor organici ai azotului se poate folosi p - dimetilamino-benzaldehidă (reactiv Ehrlich), dizolvată în toluen și alcool etilic. Atît aminele alifatice și aromatice cît și compușii heterociclici, care conțin azot reacționează cu acest reactiv, fără încălzire. Se formează diverse colorații, care pot servi la identificarea compușilor azotați.

Reacția se execută în modul următor: la cîteva miligrame de probă se adaugă aceeași cantitate de p-dimetilamino-benzaldehidă, 0,3 ml toluen, și 0,02 ml acid sulfuric; se lasă în repaos timp de 1 minut, se adaugă 1 ml alcool etilic și se agită.

02—3—006

MĂSURI DE PROTECȚIE ÎN INDUSTRIA MATERIALELOR PLASTICE Muncitorii industriali și personalul de laborator, care lucrează cu izocianați, sînt adesea expuși la acțiunea acestora în cursul procesului tehnologic. Pentru a preveni efectul lor nociv asupra organismului omenesc, s-a elaborat o metodă diazometrică, care permite determinarea rapidă a proporției de tolilendiizocianat în atmosfera încăperii.

Tehnica procesului constă în hidroliza rapidă a diizocianatului în derivatul diaminic respectiv; diazotarea diaminei în prezența acidului azotos; distrugerea excesului de acid azotos cu acid sulfamic și în sfîrșit cuplarea compusului stabil diazo la temperatura camerei cu N - 1-naftiletilendiamina, pentru obținerea coloratiei roșii albăstrui, care se măsoară cu ajutorul spectrofotometrului la 550 mμ.

Procesul se realizează cu ajutorul unui aparat de analiză portabil, care permite prelevarea probei de aer, formarea coloratiei și compararea ei cu etaloane, ori unde se lucrează sau se depozitează poliizocianați.

Acest echipament de protecție este utilizat în laboratorul de elastomeri, unde analizele se efectuează la fiecare jumătate oră.

Conform datelor toxicologice concentrația maximă de tolilendiizocianat în aer nu trebuie să depășească 1/1 milion. În caz de depășire procesul trebuie oprit sau se va proceda la aerisire, deoarece produsul afectează grav organele aparatului respirator.

Tolilendiizocianatul reacționează cu cantități mici de umezeală, dînd naștere la 3,3-diizocianat- 4,4′-dimetilcarbanilida, a cărei toxicitate nu este încă cunoscută. Avînd în vedere că prezența urmelor acestui derivat toxic în formă de aerosol nu este exclusă în atmosfera din jurul instalațiilor cu izocianați, a fost elaborată o metodă analitică pentru determinarea lui în prezența tolilendiizocianatului.

Procedeul constă în determinarea tolilendiizocianatului prin metoda diazometrică; apoi urmează măsurarea tolilendiizocianatului total și a produsului de hidroliză prin obținerea unui viraj galben, produs într-o soluție apoasă, care conține nitritul de sodiu, etil celuloză și acid boric. Concentrația carbanilidei în aer se calculează prin diferență.

02—3—007

Biochimie și medicamente

ACIDUL SORBIC CONTRA MUCEGAIULUI Noile încercări au arătat că acidul sorbic,

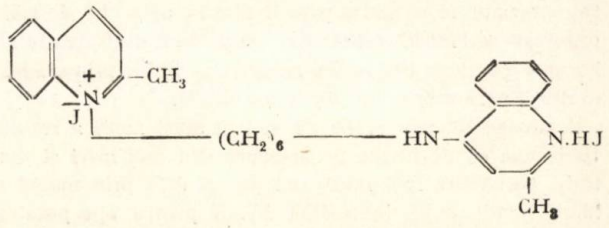
$$H_3C-CH=CH-CH=CH-COOH$$

este un agent fungistatic foarte eficace și poate fi folosit ca atare, în proporție de 0,3%, în special în industria alimentară, pentru conservarea prăjiturilor. S-a putut dovedi că acidul sorbic este complet netoxic pentru om.

Acidul sorbic a fost folosit pînă în prezent numai în industria lacurilor pentru îmbunătățirea proprietăților sicative ale uleiurilor sicative naturale; de exemplu uleiul de soia obține printr-un adaos de acid sorbic proprietățile uleiului de in, iar uleiul de in proprietățile uleiului de tung.

02—5—001

UN NOU COMPUS TRIPANOCID S-a sintetizat un nou compus care este activ contra infectiilor cauzate de *tripanosoma congolense* și *tripanosoma vivax*, avînd următoarea formulă structurală:



reprezentînd iodhidratul 6′ (4-chinaldilamino) -hexil-4-amino-chinaldin-iodurei.

Compuși similari cu o catenă de decametilen între cele două grupe de chinaldină sînt mai puțin eficace, au însă o activitate fungistatică.

02—5—002

MEDICAMENT CONTRA EFECTELOR SECUNDARE ALE MORFINEI Efectele secundare neplăcute ale morfinei sînt anihilate prin folosirea simultană a clorhidratului- 2,4-diamino-5 - feniltiazolului, care nu micșorează însă efectul analgetic al morfinei.

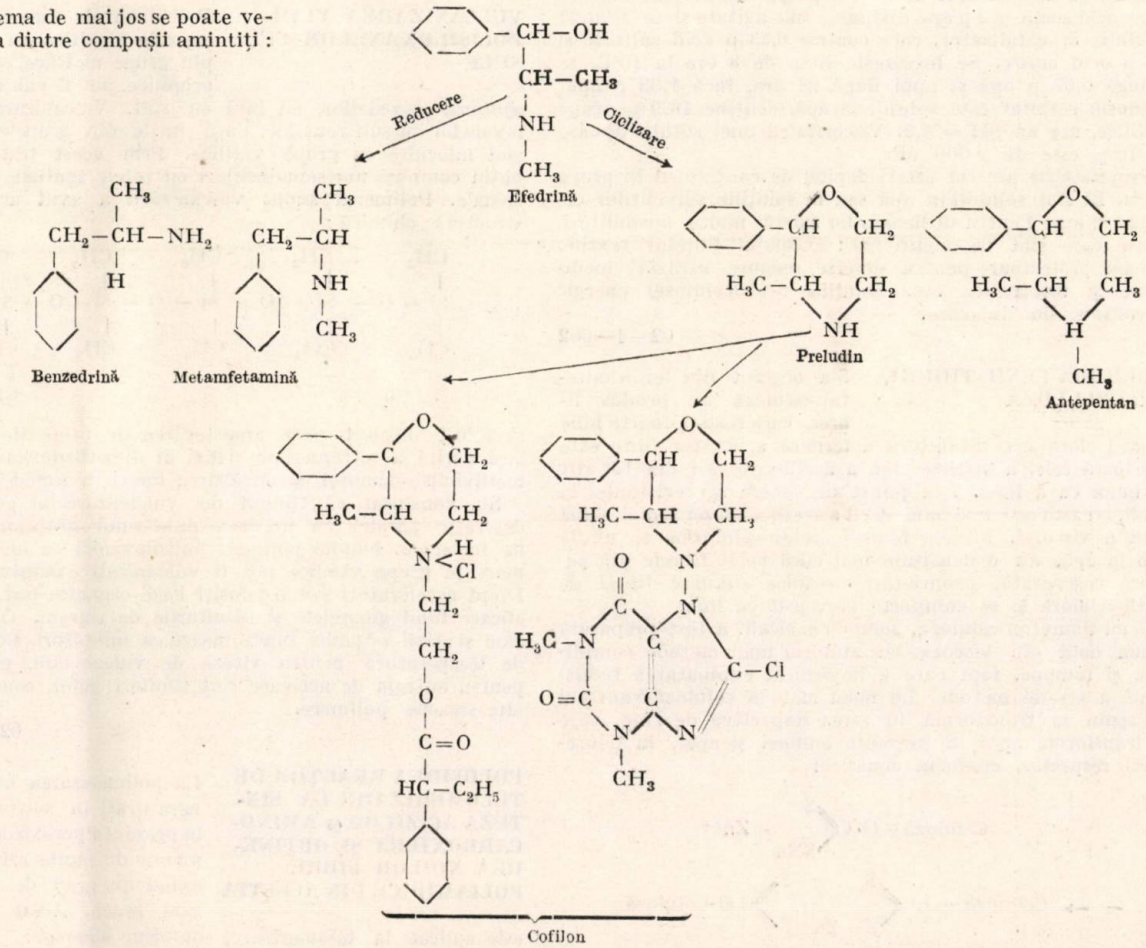
02—5—003

COMPUȘI PENTRU MICȘORAREA POFTEI DE MÎNCARE

În anumite cazuri de adipositate patologică este nevoie de a da bolnavilor anumiți compuși chimici, care prin micșorarea sau anularea poftei de mîncare, fac posibilă respectarea unui regim strict de alimentație. În acest scop au fost folosiți pînă în prezent derivații efedrinei, ca de exemplu benzedrina (Amfetamin, β-fenil-izopropil-amină și β-fenil-metil-izopropilamină, metamfetamin). Acești compuși însă au efecte secundare accentuate, ca de exemplu mărirea tensiunei arteriale, deranjamente neurotice, etc, care pot avea consecințe grave.

Prin ciclizarea oxietil efedrinei și prin eventuala transformare a compusului obținut prin ciclizare, au rezultat compuși noi, care posedă proprietatea de micșorare a poftei de mîncare a derivaților efedrinei, fără a avea însă într-o măsură apreciabilă efectele secundare dăunătoare. Acești compuși sînt preludin (2-fenil--3-metilmorfolină), cofilon (un amestec din dimetilclorxantinil-fenil-metil-morfolină și clorhidrat al esterului fenilmetil-morfolin-*N*-etanloic al acidului feniletil acetic) și antepentan *d*-2-fenil-3,4-dimetil-morfolină).

Din schema de mai jos se poate vedea relația dintre compușii amintiți :



Preludinul, cofilonul și antepentanul au, pe lîngă efectul de micșorarea poftei de mîncare, un efect de stimulare asupra organismului. Efectul asupra sistemului nervos central este mai redus, decît cel al benzedrinei, însă mult mai pornunțat decît cel al cofeinei. Pînă în prezent nu s-a putut observa o obișnuire al organismului la aceste medicamente.

02—5—004

MEDICAMENT CONTRA ULCERULUI

S-a observat că clorura de metil-metionin-sulfoniu folosită în cantități mici, vindecă ulcerul de stomac sau duodenal, perfect, într-un timp scurt.

02—5—005

UN NOU AGENT TUBERCULOSTATIC

A fost izolat din *streptomices spectabilis* un nou agent antibiotic cu efect tuberculostatic. Acesta reprezintă un complex de 5 compuși și a fost denumit Streptovaricina. Streptovaricina este aproximativ de 10 ori mai eficace decît streptomicina, dar are numai jumătate din eficacitatea hidrazidei acidului izonicotinic. Se pare că streptovaricina va putea fi folosită ca sinergist, împreună cu hidrazida acidului izonicotinic.

02—5—006

Macromolecule

DERIVAȚI FTALICI AI CELULOZEI

Derivații ftalici ai etilcelulozei și ai acetilcelulozei pot fi preparați, fără folosirea piridinei, întrebuințînd drept catalizator acetat de sodiu și ca solvent acid acetic. Se formează semiesteri ai acidului ftalic, care sînt solubili în solvenți organici și care sînt destul de rezistenți la apă. Acești semiesteri formează cu ionii metalelor alcaline, cu amoniac și cu amine inferioare, săruri solubile în apă, din care motiv ei pot fi folosiți pentru diverse scopuri, ca de exemplu la fabricarea diverselor vopsele, la impregnarea textilelor și la prepararea emulsiilor fotografice.

Ftalații de etilceluloză au fost preparați din etilceluloză cu un conținut de 45 % grupe etoxilice. O rețetă tipică este următoarea : 40 g etilceluloză, 15,5 g anhidridă ftalică și 32 g acetat de sodiu anhidru au fost dizolvați în 100 g acid acetic glacial și se agită la 95°C timp de 6 ore. Produsul format a fost apoi izolat prin diluarea acidului acetic și precipitare cu apă distilată și conține 13,1 % grupe ftalice.

Prin variația condițiilor de reacție s-au putut obține semiesteri cu un conținut maxim de 26% grupe ftalice, ceea ce înseamnă că circa 0,2 grupă hidroxilică pe unitate de anhidroglucoză rămîn neesterificată.

Pentru obținerea esterilor aceto-ftalici s-a întrebuințat o acetilceluloză cu 32,2% grupe acetilice. O cantitate de 150 g acetil celuloză, 150 g anhidridă ftalică și 150 g acetat de sodiu anhidru au fost dizolvați în 1 500 g acid **acetic** glacial și au fost încălziți sub agitare între 25 ... 80°C, timp de 0,5—48 ore. S-au obținut esteri ai căror conținut în grupe ftalice variază între 12—33%.

02—4—001

PRODUSE DE HIDROLIZĂ A ACETILCELULOZEI

Prin hidroliza energică a acetilcelulozei în soluții de acid acetic-apă, folosind drept catalizator acid sulfuric, la 40—60°C, au fost obținuți esteri cu un conținut redus în grupe acetil. Acești esteri pot fi obținuți, fie prin hidroliza directă a amestecurilor de reacție, așa cum ele rezultă la fabricarea acetilcelulozei, fie prin hidroliza acetilcelulozei izolate. Prepararea unui ester hidrolizat se execută în modul următor: 1 p acetilceluloză cu un conținut de 38,6% grupe acetilice se dizolvă în 5 p acid acetic și 2 p apă distilată, sub agitare și se adaugă o soluție de catalizator, care conține 0,13 p acid sulfuric și 0,1 p acid acetic. Se încălzește timp de 8 ore la 40°C, se adaugă 0,67 p apă și apoi după 24 ore, încă 1,33 p apă. Produsul rezultat este solubil în apă, conține 16,9% grupe acetilice, are un $pH = 4,9$. Viscozitatea unei soluții apoase de 10% este de 9 000 cP.

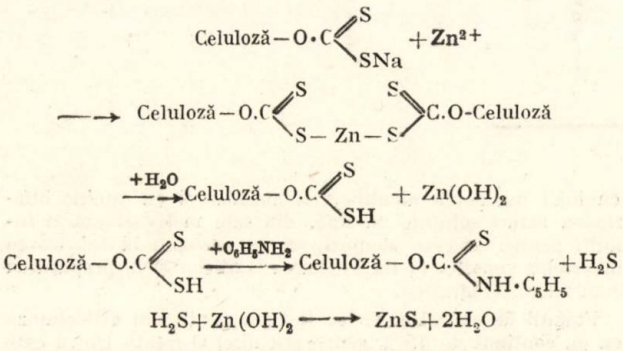
Proprietățile acestor esteri depind de conținutul în grupe acetil. Ei sînt solubili în apă sau în soluțiile solvenților organici în apă. Pentru utilizarea lor există multe posibilități, dintre care sînt de menționat: ancolajul fibrelor textile, pelicule protectoare pentru diverse scopuri, utilizări medicinale și fotografice etc. Soluțiile acetilcelulozei energic hidrolizate sînt incolore.

02—4—002

FIBRE DIN FENIL-TIOURETAN-CELULOZĂ

S-a obținut din feniltiouretan-celuloză un produs fibros, care rezistă foarte bine la acid clorhidric. Stabilitatea termică a acestor fibre este inferioară celei a viscozei sau a acetil-celulozei, dar tot atît de bună ca a lînei. Din punct de vedere al rezistenței la alcali, aceasta este mai bună decît a acetilcelulozei și mai slabă decît a viscozei. Fibrele fenil-tiouretan-celulozice se umflă slab în apă, au o densitate mai mică decît fibrele din celuloză regenerată, proprietăți mecanice similare fibrei de acetil-celuloză și se comportă la vopsit ca lîna.

Fenil-tiouretan-celuloza, solubilă în alcali, a fost preparată prima dată din viscoză, cu ajutorul unei metode complicate și scumpe, fapt care a împiedicat exploatarea industrială a acestei metode. La noua metodă celuloză-xantatul de sodiu se transformă în sarea respectivă de zinc, care se transformă apoi în prezența anilinei și apei, în tiouretanul respectiv, conform ecuației:



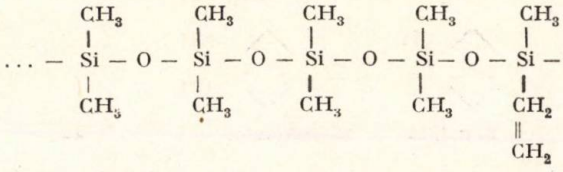
Produsul folosit pentru filare a conținut cîte o grupă de tiuoretan pe fiecare unitate de anhidroglucoză. Filarea a fost efectuată dintr-o soluție care a conținut 8,5% derivat tiuoretanic și 3% hidroxid de sodiu, la o viteză de 60 m/min, într-o baie de sulfat de amoniu 30% la 5 ...10°C.

Derivatul feniltiouretanic al celulozei a fost obținut în modul următor: s-au preparat 470 p viscoză din 25 p celuloză cu 17,8% sodă caustică la 18°C, timp de 2 ore, s-a presat, s-a mărunțit și s-a mercerizat timp de 72 ore la 18°C. Apoi s-a tratat cu 85% sulfură de carbon (socotit după greutatea celulozei) timp de 5 ore la 18 ... 25°C, pentru introducerea grupei xantat în moleculă. După terminarea reacției, xantatul a fost dizolvat într-o cantitate suficientă de hidroxid de sodiu 1%, pentru a putea forma o soluție de celuloză 5,3% care apoi a fost diluată mai departe pentru a avea o soluție unde proporția între viscoză și apă este egală cu 1:2. Această soluție a fost adaugată încet la o soluție de sulfat de zinc 5% și sulfat de sodiu 20%. Celuloză-xantatul de zinc, precipitat, a fost filtrat, spălat și apoi agitat cu 2 l soluție de anilină 3%, la temperatura camerei, timp de 66 ore. Precipitatul granulat care s-a format a fost spălat cu apă fierbinte, cu alcool izopropilic, cu acetonă, din nou cu apă, cu acid sulfuric 10%, cu o soluție de sulfat de sodiu 20%, iar cu apă, cu alcool și apoi a fost uscat. Produsul pur alb conține 2,25% azot și 5,1% sulf.

02—4—003

VULCANIZAREA VINIL-POLISILOXANELOR CU SULF

Polisiloxanele care au catene laterale alchilice, ca de exemplu grupe metilice, etilice sau propilice, pot fi vulcanizate cu ajutorul peroxizilor, nu însă cu sulf. Vulcanizarea polisiloxanelor cu sulf reușește, dacă unele din grupele alchilice sînt înlocuite cu grupe vinilice. Prin acest tratament se obțin compuși macromoloculari cu rețele spațiale tridimensionale. Polimerul supus vulcanizării a avut următoarea structură chimică:



si a fost obținut prin amestecarea în proporția moleculară dorită a tetramerilor ciclici ai dimetilsiloxanului și ai metilvinilsiloxanului și încălzirea lor cu hidroxid de sodiu.

S-a constatat că timpul de vulcanizare al polimerilor descrește paralel cu mărirea numărului grupelor vinilice în moleculă. Numai polimeri polisiloxanici cu un conținut mare în grupe vinilice pot fi vulcanizați exclusiv cu sulf. Drept acceleratori pot fi folosiți baze organice tari, cele mai eficace fiind guanidele și disulfurile de tiuram. Oxidul de zinc și acizii organici funcționează ca inhibitori. Coeficienții de temperatură pentru viteza de vulcanizare, precum și pentru energia de activare sînt similari celor constatați la alte sisteme polimere.

02—4—004

FOLOSIREA REACȚIEI DE TELOMERIZARE LA SINTEZA ACIZILOR ω-AMINOCARBOXILICI ȘI OBȚINEREA NOILOR FIBRE POLIAMIDICE DIN ACEȘTIA

La polimerizarea compușilor nesaturați în solvenți inerți, în prezența peroxizilor, se formează de multe ori compuși, avînd un grad de polimerizare redus. Acest principiu este aplicat la telomerizare, conform schemei:

$$XY + n\,RR'C = CH_2 \xrightarrow{R^\circ} X(RR'C - CH_2)_nY$$

Prezenta lucrare se ocupă cu adiționarea tetraclorurei de carbon la etilenă. Încercările au fost executate într-o autoclavă la diverse temperaturi, presiuni, concentrații moleculare, lucrînd continuu sau discontinuu (lucrînd discontinuu, este un pericol de explozie) obținînd serii omoloage de α, α, α, ω-tetracloralcani cu diverse randamente. Un amestec din tetracloralcani superiori a fost obținut, lucrînd la presiune de 140 — 150 at, la 90—95°C, la o proporție de 10—11,5 molecule de etilenă la o moleculă de tetraclorură de carbon, folosind ca inițiator azo-izo-butiro-nitril la o durată de reactie de 1—1,5 ore, în sistem continuu

de lucru. S-au obținut 22,5% tetraclorheptan, 17,3% tetraclornonan și 22% fracțiunea $C_9 - C_{15}$.

Pentru prepararea acizilor ω-amino-carboxilici din α, α, α-ω-tetraclor-alcane există două metode și anume:

1) Tetracloralcanul se hidrolizează cu ajutorul acidului sulfuric sau azotic în acid ω-clor-carboxilic, iar acidul clor-carboxilic obținut se transformă, prin aminoliză, cu amoniac apos, în aminoacidul respectiv:

$$Cl\,(CH_2)_n\,CCl_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} Cl-(CH_2)_n-COOH$$

$$Cl\,(CH_2)_n-COOH \xrightarrow{NH_3} H_2N-(CH_2)_n\,COOH$$

2. Tetracloralcanul se transformă întîi cu ajutorul unei soluții de amoniac în alcool etilic, într-un α,α,α-triclor-ω-amino-alcan, care apoi se hidrolizează cu acid sulfuric concentrat în aminoacidul respectiv:

$$Cl\,(CH_2)_n\,CCl_3 \xrightarrow{NH_3} H_2N\,(CH_2)_n CCl_3$$

$$H_2N\,(CH_2)_n\,CCl_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} H_2N(CH_2)_n COOH$$

Prima metodă este mai avantajoasă, deoarece α, α, α-tricolor-ω-amino-alcanele sînt compuși nestabili, care se rezinifică foarte ușor, iar izolarea aminoacizilor din masa de reacție cu un conținut mare de acid sulfuric este de asemenea dificilă. Prin cele două metode se obțin acizi ω-amino-carbonici cu un număr cu soț de atomi de carbon.

Pentru obținerea acizilor ω-amino-carbonici, cu un număr fără soț de atomi de carbon se lucrează conform schemei:

$$Cl\,(CH_2\cdot CH_2)_n\,CCl_3 \longrightarrow Cl\,(CH_2\cdot CH_2)_n\,COOH$$

$$Cl\,(CH_2\cdot CH_2)_n COOH \longrightarrow NC\,(CH_2\cdot CH_2)_n\,COOH$$

$$NC(CH_2\cdot CH_2)_2 CCOH \longrightarrow H_2N\cdot CH_2(CH_2\cdot CH_2)_n\,COOH$$

Tri și tetracloralcanele din seria $C_3 - C_{11}$ pot fi hidrolizate în condiții bune la acizii respectivi cu ajutorul acidului sulfuric. Compușii, care conțin mai mult de 11 atomi de carbon dau randamente mai slabe la această metodă de hidroliză și trebuie să fie hidrolizați cu acid azotic. Hidroliza poate fi realizată, de asemenea și cu ajutorul acidului percloric 70%.

Un exemplu tipic de hidroliză cu ajutorul acidului sulfuric este următorul: un amestec din părți egale de acid sulfuric 92—93% și hidrocarbura clorurată se încălzesc sub agitare puternică la 97—100°C. În măsură ce se degajă acid clorhidric, se adaugă la amestec acid sulfuric 50% pentru a livra apa necesară hidrolizei. Reacția durează 1—2 ore.

Aminoliza acizilor carboxilici cloruraţi are loc ușor la 100%. Drept produs secundar unic se formează acizi amino-dicarboxilici. Formarea lor poate fi limitată prin adăugare de săruri de amoniu, sau prin mărirea proporției de amoniac 25% în amestecul de reacție. Separarea aminoacizilor de sărurile de amoniac a fost realizată cu schimbători de ioni. Aminoliza poate fi executată, de asemenea, și cu ajutorul amoniacului lichefiat.

În afară de acizi ω-amino-carboxilici, hidrocarburile α, α, α- ω-tetraclorurate pot servi ca materii prime adecuate la prepararea acizilor α-amino-carboxilici, bibazici (adipic, glutanic, pimelic, azelaic etc.) și tio-dicarboxilici.

Acizii bibazici se obțin conform schemei:

$$CCl_3(CH_2)_n\,Cl \longrightarrow HOOC\,(CH_2)_n\,Cl \longrightarrow HOOC(CH_2)_n\,OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOOC\,(CH_2)_{n-1}\,COOH.$$

Acizii bibazici superiori pot fi obținuți și în modul următor:

$$Cl\,(CH_2)_n\,CCl_3 \longrightarrow Cl\,(CH_2)_2\,CCl = CCl\,(CH_2)_n\,Cl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow NC\,(CH_2)_n\,CCl = CCl\,(CH_2)_n\,CN \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOOC\,(CH_2)_n\,CCl = CCl\,(CH_2)_n\,COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOOC\,(CH_2)_{2n+2}\,COOH.$$

Pa baza acizilor ω-amino-carboxilici obținuți, cercetătorii sovietici au obținut două fibre sintetice valoroase care sînt în privința anumitor proprietăți, superioare fibrelor nylon sau capron (perlon). Aceste fibre sînt denumite önant și pelargon, derivînd de la acidul ω-amino-enantic, respectiv acid ω-amino-pelargonic.

Atît acidul ω-amino-enantic, cît și enentolactama se polimerizează foarte ușor și aproape complet la 200—260°C. Rășina poliamidică obținută prin polimerizare este similară celorlalte rășini poliamidice: are un p.t. de 225°C, se dizolvă numai în acizi concentrați sau în fenol, sau crezol, are o higroscopicitate de 2,2—2,4% la o umiditate relativă a aerului de 60% și rezistă la solvenți, ca acetona, benzen, toluen, cloroform, etc.

Policondensarea acidului ω-amino-enantic are loc cu o viteză mai mare, decît cea a polimerizării caprolactamei. Viteza depinde mai ales de temperatura reacției, chiar la început, întreaga cantitatea de acid intră în reacție și cresterea ulterioară a catenei este cauzată de interacția moleculelor de poliamidă prezente. Produsul obținut nu prezintă nici urme de compuși monomeri solubili în eter sau benzen. Cu apă caldă se pot extrage 1—1,5% oligomeri, mai ales dimeri și trimeri ai enantolactamei. Deoarece acidul ω-amino-enantic se transformă complet în policondensat, fibra önant poate fi fabricată încontinuu, neavînd nevoie de a serie întreagă de faze, practicate la fabricarea capronului, cum sînt mărunțirea polimerului, extracția tăițeilor cu apă, uscarea tăițeilor și topirea rășinei uscate, ceea ce ieftinește în mod considerabil fabricația.

Fibra önant își păstrează și în stare umedă rezistența mecanică și alungirea; are o elasticitate similară capronului și un modul de elasticitate superior. La o încălzire îndelungată la 150°C fibra önant își pierde din rezistența mecanică ireversibil numai 15—17%, față de 45—50% cum este cazul la fibra capron.

Fibra pelargon se fabrică din rășina obișnuită la policondensarea acidului ω-amino-pelargonic. Aceasta este un produs alb, cu p.t. 200—202°C mai greu solubil în acid sulfuric concentrat sau fenol, sau crezol, decît capronul sau önantul, este foarte puțin higroscopic (numai 1,2% la o umiditate relativă de 65% a aerului) și rezistă bine la deformare. Rășina este mai plastică decît önantul sau capronul.

S-au putut obține, de asemenea, și copolimerizate din acid ω-amino-enantic și ω-amino pelargonic, care pot avea întrebuințări practice.

02—4—005

Agrochimie

FABRICAREA FOSFATULUI DICALCIC, ALIMENT PENTRU ANIMALE, DIN SUPERFOSFAT

Superfosfatul simplu, îmbogățit sau dublu se prelucrează cu un mic exces de apă. Reziduul insolubil (I) în care raportul P_2O_5: F este mai mic decît în fosfatul natural și în superfosfat, este separat din soluția, în care raportul P_2O_5:F este mult mai mare. La soluție se adaugă lapte de var sau calcar pînă la *p*H 4—5 (4,5) pentru precipitarea la $CaHPO_4$ aliment.

Reziduul insolubil (I) este pastificat cu H_2SO_4 diluat sau cu H_3PO_4 diluat în vederea extragerii P_2O_5 care nu a putut fi extras numai cu apă. Apoi reziduul rămas este din nou separat (rezidul II) iar soluția este utilizată pentru diluarea H_2SO_4, ce se utilizează la descompunerea fosfatului natural, inițial, în vederea obținerii superfosfatului. Reziduul II este spălat cu apă, care este apoi utilizată pentru diluarea acidului, folosit pentru pastificarea reziduului II.

02—7—001

INSECTICIDE DIN TEREBENTINĂ CA ÎNLOCUITORI AI DDT-ului

Se compară consumul de materii prime necesare fabricării clorten-ului, clorten-ului 2 și a clorfenului cu acel pentru fabricarea DDT-ului tehnic, de 70%. Se ajunge la concluzia că la fabricarea insecticidelor din terebentină sînt necesare numai Cl, CCl_4 și lapte de var, pe cînd pentru DDT mai sînt

necesare alcool, acid sulfuric și oleum. Spre deosebire de DDT, produsele insecticide pe bază de terebentină posedă și proprietăți agaricide.

02-7-002

FABRICAREA CONTINUĂ A SUPERFOSFATULUI Se brevetează un procedeu continuu de fabricare a superfosfatului din fosfați naturali și H_2SO_4 caracterizat prin faptul că se introduc continuu cantități dozate de H_2SO_4 și fosfat natural într-un tambur rotativ (cu închidere prin dispozitiv cu bilă). Masa de reacție se deplasează în strat de circa 30—35 cm grosime prin tambur. În aceste condiții formarea superfosfatului are loc în scurt timp și în același timp și maturarea superfosfatului. Prin stratul uniform și subțire al masei de reacție, prin reglarea conținutului de umiditate al acesteia cum și prin rotirea lentă a tamburului, se creiază asemenea condiții de reacție încît timpul în care superfosfatul stă în tambur nu depășește 10—20 min. În acest fel, se obține un superfosfat stabil și rezistent la depozitare. Prin utilizarea unui singur aparat de reacție în condițiile reglării evacuării gazelor reziduale și a vaporilor de apă se îmbunătățesc considerabil proprietățile fizice ale produsului.

02-7-003

CERCETAREA FOSFAȚILOR NATURALI DE DIFERITE PROVENIENȚE. DIFERENȚA DINTRE FOSFAȚII NATURALI CU DURITATE MAI MARE ȘI MAI MICĂ S-au determinat proprietățile fizico-chimice și s-au efectuat probele vegetative cu fosforiți din nordul Africii cu fosforiți de Florida și cu apatită de Kola. S-a stabilit că solubilitatea relativă a fosfaților naturali (%P_2O_5, solubilitate în acid lactic de 2 % față de P_2O_5 total) scade odată cu creșterea greutății specifice și a dimensiuii cristalelor și crește odată cu mărirea conținutului de CO_2, Mg și Na; relația dintre solubilitatea relativă și conținutul de F nu a fost stabilită.

Solubilitatea relativă într-o soluție de acid lactic de 2 %, cum și în acid formic de 2 %, poate servi drept criteriu pentru determinarea posibilității de utilizare a fosfatului natural ca îngrășămînt direct.

S-a propus următoarea nomenclatură a fosfaților naturali: solubilitate relativă (la o cîntărire de 5 g la 500 ml de acid lactic de 2 %) 35 % și peste — duritate mică; 35—25 % — semidure; 25—15 % — dure, < 15 % — foarte dure.

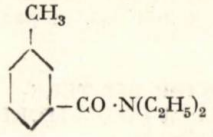
Posibilitatea de utilizare a fosfaților naturali ca îngrășămînt în soluri acide poate fi determinată după solubilitatea relativă și conținutul de P_2O_5 total. Eficiența acestei determinări poate fi socotită de ~ 80 % în cazul unei solubilități relative de 35 %, 60—80 %, în cazul unei solubilități relative de 25—35 % și de ~ 5 % în cazul unei solubilități relative de < 25 %.

02—7—004

Probleme diverse

CURĂȚIREA SUPRAFEȚELOR DE CUPRU Suprafețele de cupru pot fi obținute complet curate printr-o imersiune timp de 30 secunde într-o soluție de persulfat de amoniu. Suprafața rămîne lucioasă, fără rugină, timp de aproximativ două săptămîni. Soluțiile de persulfat de amoniu sînt numai slab acide si nu dezvoltă vapori toxici, din care motiv folosirea lor nu prezintă vre-un pericol din punct de vedere a protecției muncii. 02—6—001

UN NOU INSECTIFUG



Dictilamida acidului *m*-toluilic este insectifugul cel mai puternic, sintetizat pînă în prezent, care apără omul timp de 6—8 ore de insecte. Cel mai bun produs cunoscut pînă în prezent a avut o activitate de cel mult 4 ore.

Dietiltoluamida este complect lipsită de toxicitate și nu irită pielea. Hainele pot fi tratate, de asemenea, cu dietiltoluamidă sub formă de emulsie sau dizolvată într-un solvent organic.

Un dezavantaj constituie faptul că izomerul meta în stare pură este scump. Cercetările recente au dovedit însă, că un amestec tehnic cu un conținut de 70—75 % dietilamidă a acidului *m*-toluic este aproape tot atît de eficace, ca substanța pură.

02—6—002

PROCEDEU PENTRU MICȘORAREA COROZIUNII ÎN APARATELE DE DISTILARE Procedeul pentru micșorarea coroziunii aparatelor de distilare pentru distilarea hidrocarburilor, în special a uleiurilor minerale, constă în adăugarea în aparatul de distilare a unor cantități mici de derivați ai guanidinei, în special a clorhidratului (de exemplu clorhidrat de difenil guanidină) în cantitate de 0,001—1 % față de greutatea apei. Metoda indicată este propusă pentru prevenirea coroziunii în răcitoarele din partea superioară a coloanelor de distilare, în care se antrenează cu vapori țițeiul brut.

Coroziunea este datorită multor cauze, în special HCl, produs de hidroliza a $MgCl_2$, cum și a H_2S separat în acest timp din țiței.

Faza apoasă care se condensează după răcire a distilatului are deseori $pH < 2$.

Sînt descrise rezultatele experiențelor efectuate în condiții de laborator și într-o instalație semiindustrială. care au arătat că în funcție de *p*H-ul fazei apoase (neutralizarea s-a efectuat cu NaOH, Na_2CO_3 și NH_3 și de temperatura ei, coroziunea oțelului este de 4,2—18 ori mai mică decît fără inhibitor sau este oprită cu desăvîrșire.

02—6—003

ÎN LEGĂTURA CU ALEGEREA AGENTULUI DE RĂCIRE O valoare redusă a raportului dintre presiunea de condensare și de fierbere a agentului de răcire. se manifestă pozitiv asupra caracteristicilor mașinii frigorifice, deoarece permite într-o serie de cazuri de a evita comprimarea în două trepte sau de a micșora numărul treptelor de comprimare.

Pe măsura măririi numărului treptelor de compresie în mașinile frigorifice moderne, complet sau parțial automatizate, se complică mult schema acestora, se mărește numărul aparatelor auxiliare și se complică automatizarea. punerea în funcțiune a mașinei frigorifice, alimentarea cu ulei, reglarea agentului de răcire lichid și altele.

Pe baza analizei termodinamice a proprietăților diferiților agenți de răcire, s-au tras următoarele concluzii:

1) Agenții de răcire cu valori reduse a temperaturii critice se caracterizează prin valori mici ale raportului dintre presiunea de condensare și fierberea la temperaturi date.

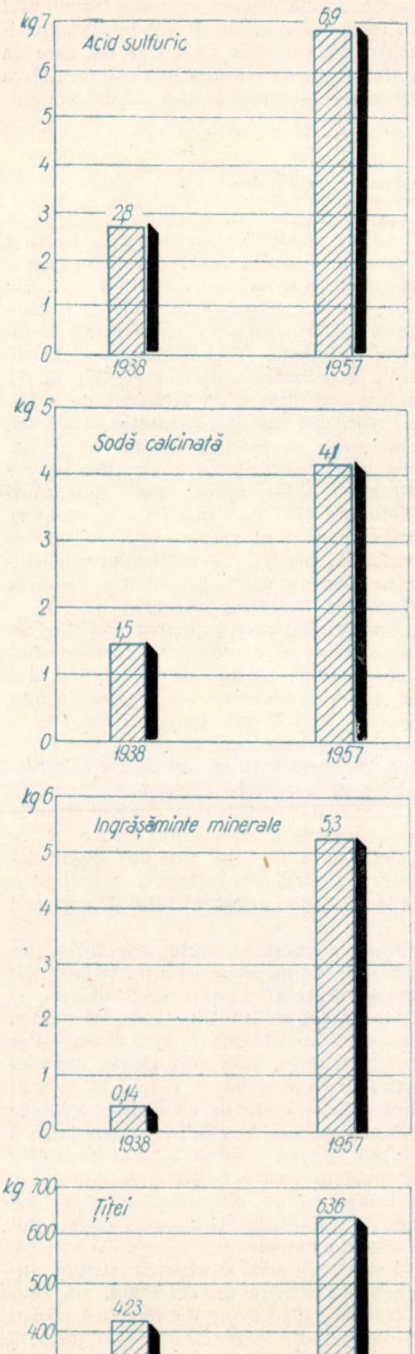
2) Este rațional de a alege agenți de răcire cu valori mici ale presiunii critice.

3) În mașini frigorifice la temperaturi joase, funcționînd în cascadă, trebuie alese tipurile de agenți de răcire, la care presiunea în condensatorul din treapta cea mai joasă, să fie destul de ridicată. Aceasta permite de a acoperi cu treapta inferioară cel mai mare interval al temperaturilor de saturare.

02—6—004

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

CREŞTEREA PRODUCŢIEI PE CAP DE LOCUITOR ÎN ŢARA NOASTRĂ



Ştiri din U.R.S.S

Industria chimică sovietică a obţinut în cursul anului 1956 noi succese. Producţia de acid sulfuric a atins, în acest an, 4 323 000 t, cea de sodă calcinată 1 545 000 t, cea de îngrăşăminte minerale 10 900 000 t, producţia de coloranţi organici de sinteză 77 000 t, iar producţia de anvelope auto a atins 11 300 000 bucăţi ; în acelaşi an, producţia de ţiţei a atins 83,6 mil t, iar cea de gaze naturale 13,7 miliarde m³. În comparaţie cu anul 1913, în U.R.S.S. s-a produs în 1956 de 36 de ori mai mult acid sulfuric, de 9,7 ori mai multă sodă calcinată, de 8,6 ori mai mulţi coloranţi organici de sinteză, de 159 de ori mai multe îngrăşăminte minerale şi de 590 de ori mai multe anvelope auto. În ce priveşte producţia de ţiţei, aceasta a crescut de 9,1 ori în perioada menţionată, iar cea de gaze naturale de 805 ori. În cursul anului 1957, industria sovietică a marcat indici de creştere şi mai spectaculoşi ; astfel, producţia de oţel a atins 51 milioane t, cea de fontă, peste 31 milioane t, cea de ciment 29 milioane t, cea de cărbune 462 milioane t, producţia de ţiţei peste 98 milioane t, iar producţia de energie electrică peste 210 miliarde kWh. În comparaţie cu anul 1913, în anul 1957 producţia globală a întregii industrii sovietice a crescut de 33 de ori, productivitatea muncii de 9,5 ori, iar venitul naţional a crescut de 13 ori, deci considerabil faţă de S.U.A., unde nu a crescut nici de 2 ori şi faţă de aproximativ 1,6 ori, cît a crescut în Franţa şi în Anglia.

*

Paralel cu creşterea producţiei, ştiinţa sovietică se dezvoltă necontenit, datorită sprijinului material din ce în ce mai susţinut acordat cercetărilor de către statul sovietic. Astfel, în Siberia Occidentală, lîngă Novosibirsk, a început încă din anul trecut construcţia unui mare centru de cercetări ştiinţifice pendinte de Secţia siberiană a Academiei de Ştiinţe U.R.S.S., care va cuprinde 13 institute, cu următoarele ramuri de activitate : matematică, fizică, chimie, automatizare, tensiuni înalte, geologie şi geofizică, biologie experimentală şi medicină. În republica Baschiria, în sud-vestul munţilor Urali, s-au descoperit recent 12 noi zăcăminte de petrol, de mari rezerve, care vor permite în scurt timp o creştere şi mai mare a producţiei de ţiţei.

*

Centrala atomoelectrică uriaşă, ce se construieşte acum în U.R.S.S., va avea o putere instalată de 420 000 kW, asigurată de două motoare, fiecare de cîte 210 000 kW. În această centrală atomoelectrică, 10 kg combustibil nuclear (uraniu natural + uraniu îmbogăţit în izotopul U^{235}) vor produce o energie egală cu aceea produsă de 4 000 t de cărbuni, iar preţul curentului electric furnizat va fi — pentru prima dată în lume — echivalent cu cel obţinut în centralele termice obişnuite. În această nouă centrală, se foloseşte, drept moderator, în locul grafitului, apa la presiuni înalte, care va circula în circuit închis prin schimbătoarele de căldură, cu un debit de 30 000 m³/h.

*

În U.R.S.S., s-a pus la punct un interesant procedeu nou pentru separarea titanului de tantal, cu ajutorul solvenţilor organici, separarea putînd avea loc chiar şi în prezenţa niobiului. Solvenţii folosiţi sînt compuşi fluoruraţi adiţionaţi la ciclohexan, în soluţie de acid sulfuric.

* * *

Ştiri din R.P. Ungară

Un nou procedeu pentru recuperarea titanului conţinut în nămolurile roşii provenite de la fabricarea aluminiului a fost pus la punct de către Institutul Maghiar de Cercetări Metalurgice. De asemenea, s-a pus la punct un procedeu simplificat şi mai economic decît cele de pînă acum pentru extragerea galiului din bauxit. Aceste procedee vor permite, în scurt timp, dezvoltarea industriei metalelor rare în R.P. Ungară.

* * *

Ştiri din Italia

La Ravenna a început încă în cursul anului trecut construcţia unei uzine de cauciuc sintetic şi de îngrăşăminte azotoase pornind de la gaz metan. Producţia de cauciuc GRS, prevăzută pentru prima etapă de dezvoltare de 35 000 t/an, se apreciază că va fi absorbită în întregime de consumul intern, aşa încît se întrevede — într-o etapă de dezvoltare ulterioară — o creştere a capacităţii de producţie cu încă 20 000 t/an.

Concomitent, s-a început construcţia unei instalaţii pentru fabricarea stirenului, care va folosi ca materie primă etilena rezultată ca subprodus la fabricarea butadienei. Cantitatea de îngrăşăminte azotoase, ce rezultă — paralel cu cea de butadienă — din metan, va putea fi consumată de către agricultura italiană pentru prima etapă de dezvoltare a fabricii de cauciuc sintetic. Pentru a doua etapă însă, producţia de îngrăşăminte azotoase nu va putea fi consumată intern, aşa încît dezvoltarea producţiei de cauciuc sintetic pentru export este condiţionată de asigurarea unor consumatori străini de îngrăşăminte azotoase.

* * *

Ştiri din R.P. Chineză

În cursul anului 1959, va intra în producţie o mare uzină modernă pentru fabricarea fibrelor sintetice, care se construieşte cu concursul tehnicienilor din R.D. Germană. Utilajul acestei uzine va fi livrat de un grup de peste 100 de întreprinderi din R.D. Germană.

* * *

Ştiri din Egipt

La sfîrşitul anului trecut, a intrat în funcţiune prima instalaţie de DDT din Egipt. Această instalaţie cu o capacitate de producţie anuală de 700 t/an DDT, se află amplasată la 100 mile nord de Cairo şi va acoperi — prin producţia ei — necesarul de insecticide al Egiptului.

* * *

Ştiri din Franţa

Pe baza unui acord încheiat cu o firmă americană, în Franţa va începe în curînd construcţia unei fabrici de negru de fum, care va costa 2 215 000 $. Prin punerea în funcţiune a acestei uzine, industria franceză de cauciuc va dispune de o producţie de negru de fum proprie şi va renunţa la importul acestui produs, care acum se cifrează la aproximativ 20 000 t/an.

*

Comisariatul Planului de pe lîngă Ministerul de Finanţe francez a întocmit un studiu de perspectivă privind dezvoltarea industriei chimice organice franceze pe baza datelor ce le deţine pînă acum.

Valoarea producţiei industriei chimice organice a atins, în anul 1952, 124 miliarde franci faţă de 317 miliarde franci cît reprezenta valoarea producţiei întregii industrii chimice.

Pentru anul 1956, aceste cifre au fost 220 miliarde franci, respectiv 472 miliarde franci, iar pentru anul 1961 se întrevede o producţie de produse organice de 410 miliarde franci, faţă de o producţie totală de produse chimice de 750 miliarde franci. În ce priveşte volumul investiţiilor din industria chimică franceză, acestea au atins în anul 1952, 38 miliarde franci, din care 13 miliarde franci au fost afectaţi industriei chimice organice, iar în anul 1956 aceste cifre au atins 42, respectiv 22 miliarde franci. Pentru perioada 1957—1961 se întrevede o investiţie medie anuală de 53 miliarde franci pentru întreaga industrie chimică, din care 30 miliarde franci vor fi acordaţi industriei chimice organice.

Eficacitatea economică a investiţiilor în industria chimică organică în general şi a petrochimiei în special este ilustrată în acelaşi studiu de următoarele exemple concludente:

— prin construirea unei uzine cu o capacitate de producţie de 10 000 t/an Tergal, se va realiza o economie de devize în import de aproximativ 10 miliarde franci anual;

— prin punerea în funcţiune a instalaţiei de butilcauciuc la Porte-Jérome, care are o capacitate de producţie de 20 000 t/an, se va realiza o economie de devize în import de aproximativ 4 miliarde franci anual;

— prin construirea şi punerea în funcţiune a unei uzine de cauciuc sintetic GRS la Lacq, cu o capacitate de producţie de 40 000 t/an, se va realiza o economie de devize de circa 8 miliarde franci, deci în total o economie de devize de aproximativ 22 miliarde franci anual, care va putea fi rezolvată prin investirea a circa 30 miliarde franci în doi sau în trei ani.

* * *

Costul cercetărilor

Dintr-un studiu comparativ efectuat asupra costului cercetărilor în industria de medicamente în ultimii 5 ani, s-a observat că acesta este mult mai mare decît pentru celelalte sectoare ale industriei chimice. Examinîndu-se cheltuielile efectuate pentru cercetări la 11 dintre cele mai mari concerne de medicamente din vest, s-a constatat că acestea cheltuiesc în medie, anual, 4,8% din valoarea vînzărilor, unele dintre ele atingînd chiar sume mult mai mari (Schering 10,7%, Ciba 7%), în timp ce costul mediu al cercetărilor, în aceeaşi perioadă, pentru 17 mari concerne chimice este de 2,8% pe an din valoarea vînzărilor (maxima atingînd 5,3%).

Cheltuielile medii pentru cercetări în industria de medicamente, exprimate iniţial ca procente din valoarea vînzărilor cu valoarea anuală de 4,8%, reprezintă de fapt 21,1% din beneficii (33,7% în cazul Schering), faţă de 15,3% din beneficii cît reprezintă costul mediu al cercetărilor în industria chimică.

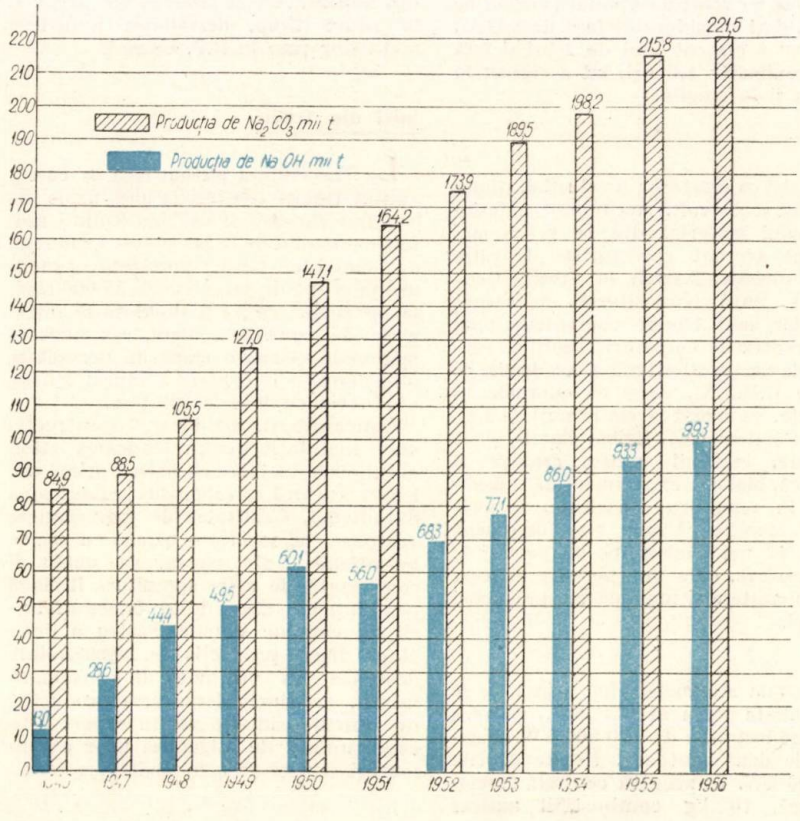
Numărul cercetătorilor din industria de medicamente a crescut, de asemenea, în ultimii ani; la Ciba într-un singur deceniu, numărul cercetătorilor a crescut — de la 12% din numărul total de salariaţi la 19%.

Sumele mari afectate cercetărilor în industria de medicamente nu se datoresc numai marelui număr de probleme şi de încercări ce trebuie efectuate pentru fiecare produs în parte, ci şi investiţiilor pentru utilaje, care sînt foarte variate; astfel, pentru utilarea completă a unui singur laborator, se cheltuiesc aproape 250 000 $, iar o clădire amenajată şi utilată special pentru studiul reacţiilor la presiuni înalte costă şi mai mult; o instalaţie pilot universală pentru fermentaţii şi antibiotice costă cîteva milioane de dolari.

Pentru fiecare doctor în ştiinţe angrenat în munca de cercetare, s-a constatat că este nevoie de 75 000 $ clădiri şi utilaje, din care 30 000 $ reprezintă cheltuielile cu documentarea, cu administraţia, costul patentelor etc., care trebuie asigurate în fiecare an.

Cu toate că se cheltuiesc anual sume atît de mari pentru cercetări în industria de medicamente, nu toate cercetările prezintă avantaje economice concrete. Astfel, din cîteva sute de substanţe sin-

EVOLUŢIA PRODUCŢIEI DE PRODUSE SODICE ÎN R. P. POLONĂ



tetizate şi experimentate pentru proprietăţile lor antispastice, numai patru au putut fi apoi puse în fabricaţie, iar în domeniul medicamentelor antimalarice, din 14 000 substanţe încercate, numai trei sau patru au dat rezultate satisfăcătoare. Pentru punerea la punct a opt analgezice, au fost sintetizate şi experimentate peste 5 000 de substanţe, iar pentru găsirea unui antibiotic cu spectru larg de acţiune, 55 cercetători au cercetat timp de doi ani şi jumătate peste 100 000 de probe de sol, găsind dintre acestea numai 76 cu oarecare activitate antibiotică, costul acestei ultime cercetări atingînd 4 milioane dolari.

Cu toate că sumele afectate cercetării în industria de medicamente apar ca foarte mari, ele se amortizează uşor şi cercetarea este tot atît de rentabilă ca şi în celelalte sectoare ale industriei.

*

În industria chimică, pe ansamblu, deşi indicii costului cercetărilor — exprimaţi procentual faţă de valoarea producţiei — apar mai mici decît în industria de medicamente, ca valori absolute sumele cresc an de an. Astfel, în S.U.A., industria chimică cheltuieşte cel puţin 450 milioane dolari anual pentru cercetări şi dezvoltări, numărul patentelor din domeniul chimiei reprezentînd astăzi circa 20% din numărul total de patente, faţă de 3% din numărul total cît reprezentau acestea înaintea primului război mondial.

În anul 1956, s-a investit pentru produse şi pentru procedee noi în ramura chimiei aproximativ 50% din beneficiul net realizat în industria chimică. Structura cheltuielilor afectate cercetărilor în industria chimică este următoarea :

salarii pentru personalul tehnic	45—62%;
alte salarii	8—25%;
materiale	8—24%;
utilităţi	1— 3%;
cheltuieli generale	2—14%,

iar pe cap de cercetător diplomat (inginer chimist sau chimist) pe an costul cercetării este de aproximativ 20 000 dolari.

* * *

O nouă uzină de îngrăşăminte în Finlanda

La Oulu se află în curs de construcţie o nouă uzină de îngrăşăminte chimice care va fabrica un tip de îngrăşămînt denumit „Integral" cu următorul conţinut : 13 % N_2, 10 % P_2O_5 şi 13 % K_2O.

Capacitatea iniţială a acestei uzine este de 65 000 t/an cu posibilităţi de dublare.

Materiile prime folosite la fabricarea acestui îngrăşămînt „integral" sînt următoarele : fosfaţi bruţi, amoniac, acid azotic, bioxid de carbon şi săruri de potasiu.

Uzina va funcţiona în sistem continuu, fără consum de acid sulfuric şi va livra un îngrăşămînt complex concentrat.

* * *

Producţia mondială de cauciuc

Producţia mondială de cauciuc natural a marcat în ultimii ani o uşoară scădere în timp ce producţia mondială de cauciuc sintetic se află în continuă creştere şi este probabil că în cursul acestui an, cele două producţii se vor egala, cu tendinţe de creştere continuă pentru produsul sintetic, care prin noile tipuri şi sortimente realizate în ultimul timp poate înlocui în cele mai multe cazuri produsul natural.

În tabela de mai jos se indică în mii tone evoluţia producţiei de cauciuc, în perioada 1954 — 1956.

	1954	1955	1956
Cauciuc natural :			
Producţia mondială	1 802	1 912	1 872
din care :			
Asia	1 686	1 784	1 731
din care :			
Indonezia	739	733	687
Malaya	584	639	627
Ceylon	94	94	95
Vietnamul şi Cambodgia	78	93	90
Sirawak	23	39	41
India	21	22	23
restul Asiei	147	164	168
Africa	84	98	107
America de sud	28	27	30
din care :			
Brazilia	22	21	24
Oceania	3	4	4
Cauciuc sintetic :			
Producţia mondială	1 110	1 518	1 711
din care :			
S. U. A.	623	970	1 080
Canada	87	104	121
Europa de vest	7	11	11
R. D. G.	69	69	70

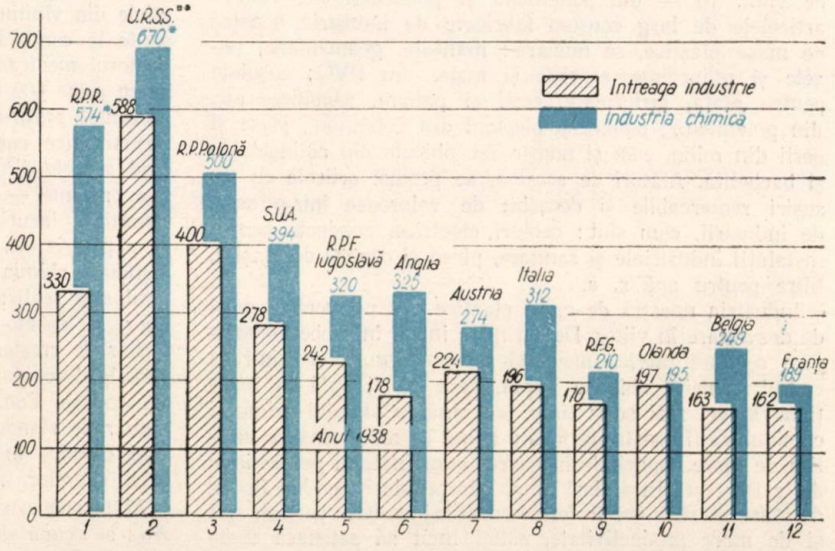
* * *

Consumul de apă în industria chimică

În tabela de mai jos se indică în m^3 consumul mediu de apă pe tona de produs finit pentru principalele produse chimice :

Produsul	Apă m^3
Acid acetic din acetilenă	360
Acid acetic prin distilarea lemnului (procedeu Suida)	1 000
Alumină	26,7
Sulfat de aluminiu	4,15
Amoniac	390
Azotat de amoniu	10
Sulfat de amoniu	20,6
Acid ascorbic	7 200
Acid boric	0,83
Butadienă din alcool	1 580
Hipoclorit de calciu	225
Azotat de celuloză	415
Alcool etilic din melasă	66
Alcool etilic sintetic	310
Etilenglicol din clorhidrină	334
Oxid de etilenă	308
Formaldehidă 37 %	190
Cauciuc sintetic GRS	2 560
Acid clorhidric din sare	12,4
Acid clorhidric sintetic	2,5
Acid fluorhidric	354
Hidrogen din gaz de apă	3 070
Lactoză	830
Nitroglicerină	5,8
Oxigen comprimat	108
Răşini fenolice	5,8
Acid fosforic (procedeu Dorr)	60
Mătase artificială	1 410
Silicagel	83
Sodiu	305
Clorat de sodiu	248
Celuloză sulfitică	248
Bioxid de sulf lichid	75
Acid sulfuric de cameră	10
Acid sulfuric de contact	18,2

EVOLUŢIA PRODUCŢIEI GLOBALE INDUSTRIALE ŞI A INDUSTRIEI CHIMICE ÎN DIFERITE ŢĂRI ÎN PERIOADA 1938—1956 (1938 = 100)



*) industria chimico minieră şi chimică
**) valorile se referă la creşterea producţiei în 1955 faţă de 1937

REALIZĂRI ŞI PERSPECTIVE ALE INDUSTRIEI NOASTRE DE MASE PLASTICE

ÎN cadrul unei conferinţe de presă organizată în cursul lunii decembrie la Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei, cu prilejul căreia a fost vizionată o expoziţie de prezentare a produselor realizate de industria noastră de mase plastice, s-a analizat dezvoltarea acestei tinere ramuri a industriei noastre chimice.

După cum a reieşit din această analiză, sectorul maselor plastice, care are o vechime de numai doi ani, a înregistrat progrese însemnate şi constituie astăzi o ramură de industrie puternică, în plină dezvoltare.

In ţara noastră se prelucrează astăzi — alături de celuloid, care reprezintă cea mai veche masă plastică — următoarele materiale: bachelită, aminoplaste, policlorura de vinil — cu şi fără suport textil — polietilena, polistirenul şi, în timpul din urmă, relonul. De asemenea, au fost prelucrate cu bune rezultate cantităţi relativ reduse de polimetacrilat de metil, cunoscut sub denumirea comercială de plexiglas, obţinîndu-se produse de bună calitate şi foarte atrăgătoare.

Cele mai multe dintre masele plastice enumerate sînt produse în ţara noastră, în uzine noi construite sau adaptate special acestei producţii. Astfel, în cursul ultimului an a intrat în funcţiune o instalaţie de mare capacitate pentru fabricarea policlorurii de vinil, în cadrul Combinatului chimic nr. 2. La uzina ICECHIM au fost montate instalaţii moderne în care se produc foi de polivinil şi corzi de relon; de asemenea, au fost puse la punct procedee tehnologice pentru obţinerea polietilenei. In sfîrşit, în instalaţii special amenajate la Combinatul nr. 1, se produc fenoplaste (în special bachelită), aminoplaste şi mase plastice poliamidice.

Din aceste materiale au fost obţinute o largă varietate de produse, destinate atît necesităţilor consumului cît şi unor utilizări industriale. Au fost fabricate peste 80 de sortimente diferite de aminoplaste, 50 de sortimente de articole de bachelită, 120 de sortimente de policlorură de vinil, 10 — din polietilenă şi polistiren etc. Printre articolele de larg consum fabricate de industria noastră de mase plastice, se numără: mantale, geamantane, poşete şi ghiozdane, serviete şi mape din PVC; coşuleţe pentru piaţă, farfurioare, ceşti şi pahare, săpuniere etc. din polietilenă; pahare şi piepteni din polistiren; plase şi perii din relon, cum şi numeroase obiecte din aminoplaste şi bachelită. Alături de acestea, se produc articole cu însuşiri remarcabile şi deosebit de valoroase într-o serie de industrii, cum sînt: cabluri electrice, conducte pentru instalaţii industriale şi sanitare, piese şi organe de maşini, filtre pentru apă ş. a.

Industria noastră de mase plastice are perspective mari de dezvoltare în viitor. De curînd a intrat în probe tehnologice o nouă fabrică modernă de policlorură de vinil în cadrul uzinelor chimice Turda, care va fi dată în funcţiune în cel mai scurt timp, iar pînă la sfîrşitul primului cincinal va fi construită încă o uzină de mase plastice vinilice de mare capacitate în cadrul combinatului petrochimic de la Borzeşti. In acelaşi timp, întreprinderile prelucrătoare de mase plastice vor fi dotate cu utilaj modern, perfecţionat şi de mare productivitate, astfel încît să satisfacă toate exigenţele — atît ale publicului consumator, cît şi ale celorlalte ramuri de industrie.

S. M.

EXPOZIŢIA „DEZVOLTAREA INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI ÎN REPUBLICA POPULARA ROMÎNĂ"

ÎN cinstea celei de a 10-a aniversări a proclamării Republicii Populare Romîne, la Centrul de Documentare a Industriei Petrolului şi Chimiei s-a deschis o expoziţie care ilustrează progresele realizate de aceste două ramuri în perioada 1947—1957.

Expoziţia redă cu ajutorul unui mare număr de panouri sugestive, scheme şi diagrame, fotomontaje, cum şi standuri de exponate, dezvoltarea luată de diversele sectoare ale chimiei în cursul ultimilor 10 ani.

Punctul principal de atracţie al expoziţiei îl constituie o schemă de mari proporţii, ocupînd un perete întreg, care prezintă succesiv gama de produse intermediare şi finale ce se pot obţine pe calea chimizării materiilor prime de bază ale ţării noastre. Principalele procese ale petrochimiei, chimizării gazului metan şi chimizării sării sînt expuse sistematic, indicînd fazele prin care se trece pentru a se ajunge la stadiile superioare ale sintezei organice, pentru obţinerea maselor plastice, fibrelor sintetice, cauciucului sintetic, coloranţilor, medicamentelor etc. Pe o hartă a ţării, situată alături de schemă, sînt indicate regiunile cu cele mai importante bogăţii care se pot valorifica prin chimizare.

Sectoarele chimiei de bază sînt reprezentate printr-un număr important de produse fabricate în uzinele noi construite sau modernizate şi dezvoltate în cursul ultimilor 10 ani, cum şi prin numeroase grafice indicînd creşterea volumului producţiei între anii 1947—1957. Se arată, astfel, că în această perioadă producţia de sodă calcinată a crescut de 4 ori, de sodă caustică de 2,7 ori şi de acid sulfuric de 3,1 ori.

Un loc important în cadrul expoziţiei îl ocupă noile ramuri create în anii puterii populare. Deosebit de atrăgător şi de variat este standul produselor industriei de mase plastice, care cuprinde o largă diversitate de articole de larg consum şi de produse industriale, de la mantalele din vinilin pe suport textil pînă la aparatele de ras şi de la conductele din polietilenă pînă la roţile dinţate. Sectorul medicamentelor, care a realizat din 1949 şi pînă acum peste 600 de sortimente diferite de produse, este reprezentat printr-un mare număr de eşantioane de produse farmaceutice cum şi printr-o serie de fotomontaje indicînd aspecte din munca în acest domeniu. Sînt de asemenea prezente — prin exponate şi panouri — industria coloranţilor, lacurilor şi vopselelor, detergenţilor, articolelor de papetărie etc. O menţiune specială trebuie făcută pentru standul „chimia în ajutorul agriculturii", care prezintă produsele realizate în aceşti ani în domeniul îngăşămintelor, al insecto-fungicidelor, al ierbicidelor şi al stimulatorilor de creştere. Un alt panou expune perspectivele pe care le deschide exploatarea stufului din Delta Dunării şi construirea Combinatului de celuloză de la Brăila. Un număr de standuri şi fotomontaje redau realizările industriei chimice în domeniul cercetării şi proiectării, calificării cadrelor, realizări social-culturale etc.

Alături de succesele dobîndite în sectorul chimiei, expoziţia se ocupă şi prezintă pe scară amplă realizările dintre anii 1947—1957 în diversele ramuri ale industriei petrolifere.

S. M.

A TREIA CONFERINȚĂ PE ȚARĂ A CERCURILOR ȘTIINȚIFICE STUDENȚEȘTI, SECȚIA ȘTIINȚE CHIMICE CLUJ, 14—15 DECEMBRIE 1957

În cinstea celei de a 10-a aniversări a Republicii Populare Romîne, Ministerul Învățămîntului și Culturii, în colaborare cu Uniunea Asociațiilor Studenților din R.P.R., a organizat în zilele de 14—15 decembrie 1957, în centrul universitar Cluj, cea de a treia conferință pe țară a cercurilor științifice studențești de chimie.

Lucrările prezentate de studenții chimiști din toate centrele universitare ale R.P.R. au dovedit că tineretul universitar posedă cunoștințe serioase și este capabil să desfășoare o adevărată muncă de cercetare științifică.

În cadrul subsecției de chimie teoretică au fost prezentate următoarele comunicări :

1. Stabilirea structurii unor silicați prin analiza chimică — stud. Niculescu Const. (Universitatea „C. I. Parhon" București).

2. Utilizarea schimbătorilor de ioni în sinteza unor combinații complexe — stud. Kohn Meier Haia (Universitatea „C. I. Parhon" — București).

3. Analiza termogravimetrică și termodiferențială a unor oxalați — stud. Erdösi Iosif (Universitatea „Bolyai" Cluj).

4. Disocierea termică a diuranatului de amoniu — stud. Vancea Marin (Universitatea „V. Babeș" — Cluj).

5. Structura ciclică a izo- și heteropoliacizilor — stud. Haiduc Ionel (Universitatea „V. Babeș" — Cluj).

6. Contribuții la studiul disocierii moleculei de brom — stud. Borcea Cristina, Lehrer Ritta, Deutsch Simona, Ferbea Eugenia (Universitatea „C. I. Parhon" — București).

7. Condensarea ciclohexilidenciclohexanonei cu aldehidă acetică—stud. Cicotti Mihai (Universitatea „C. I. Parhon" — — București).

8. Studiul unor compuși organici cu acțiune fiziologică asupra plantelor — stud. Offenberg Hary (Universitatea „Al. I. Cuza" — Iași).

9. Contribuții la sinteza biuretului din uree — stud. Bacaloglu Radu (Institutul Politehnic — Timișoara).

10. Contribuții la sinteza esterilor clormetilici — stud. Török Margareta (Universitatea „Bolyai" — Cluj).

11. Radicali organici cu viață lungă — stud. Karl Gavril (Universitatea „V. Babeș" — Cluj).

În cadrul subsecției de chimie aplicată, s-au prezentat următoarele lucrări :

1. Dezvoltarea industriei farmaceutice din R.P.R. — stud. Roșca Sorin (Inst. Politehnic București).

2. Determinarea coeficienților de transfer de masă în coloane de absorbție. Date pentru o instalație pilot de laborator — stud. Iovi Aurel (Inst. Politehnic București).

3. Reacții de izomerizare și disproporționare în prezență de clorură de aluminiu și unele aplicații practice — stud. Roe Andrei, Gongea Valentina, Baliu Sotir (Inst. Petrol — Gaze — Geologie, București).

4. Mase plastice în construcții — stud. Focșăneanu Margareta, Ciocan Alexandru (Institutul de căi ferate „Gh. Gheorghiu-Dej" București).

5. Betoane ușoare de izolație — stud. Serafim Tiberiu (Institutul Politehnic Timișoara).

6. Metode de analize pe grupe structurale pentru fracțiile superioare ale țițeiurilor românești — stud. Molfeta Sanda, Fălcoveanu Cristina, Moarcăș Livia (Institutul Petrol — Gaze — Geologie, București).

7. Dezvoltarea industriei de abrazive în R.P.R. — stud. Săbădeanu Delia (Institutul Politehnic Cluj).

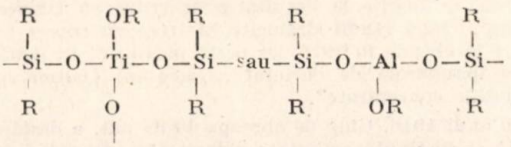
8. Valorificarea deșeurilor din industria chimică - stud. Rusu Radu, Maior Emil, Ausländer Judith (Universitatea „V. Babeș" — Cluj).

Comunicările studenților — în cea mai mare parte — prin nivelul lor științific ridicat și prin valoarea practică a rezultatelor, constituie adevărate lucrări științifice.

LUCRĂRI INTERESANTE DE LA SIMPOZIUMUL MACROMOLECULAR DE LA PRAGA

Un simpozium internațional asupra chimiei compușilor macromoleculari a fost organizat la Praga de I.U.P.A.C. și de Societatea Chimiștilor din Cehoslovacia între 9—15 septembrie 1957. S-au ținut, în total, 155 de conferințe, dintre care remarcăm în special pe cele de mai jos.

K. A. Adrianov de la Institutul de Chimie Organică al Academiei U.R.S.S. din Moscova a arătat într-o conferință că siliciul și carbonul nu mai sînt singurele elemente care formează catene de polimeri. S-a dovedit că aluminiul, titanul, fosforul și multe alte elemente din grupa a doua, a treia, a patra și a cincea a sistemului periodic pot fi folosite la obținerea compușilor macromoleculari. Pe cînd sinteza poliorganosiloxanelor este caracterizată prin atașarea grupelor organice la catene formate din siliciu și oxigen, compușii polimeri noi, descoperiți de Adrianov împreună cu Jdanov, au un schelet corespunzător silicaților metalici :



Noi fibre polianhidridice au fost prezentate de către cercetătorii belgieni. Compușii macromoleculari din polianhidridele acizilor alifatici au fost mai înainte cunoscuți, fără a fi avut însă succes din cauza faptului că legătura de anhidridă nu rezistă la apă, iar punctul lor de topire a fost prea jos. Compușii noi reprezintă polianhidridele acizilor aromatici bibazici.

Acizii bibazici se transformă întîi în anhidride mixte cu ajutorul anhidridei acetice și acestea se transformă, prin policondensare, prin scindarea concomitentă a anhidridei acetice, la cald, în compuși macromoleculari. Se poate lucra la presiunea atmosferică, însă lucrînd în vid, se obțin compuși cu greutăți moleculare mai mari. Nu se întrebuințează nici un catalizator și durata reacției este de aproximativ o oră. Acizii aromatici folosiți la sinteza acestor compuși conțin grupe carboxi-fenilice atașate la cele două extremități ale unei catene alifatice. Grupele carboxilice se găsesc în poziție para sau meta.

Proprietățile fibrelor rezultate depinde foarte mult de grupa alifatică din molecula materiei prime. O fibră foarte bună se obține din polianhidrida sintetizată din di-(*p*-carboxi-fenoxi)-1,3-propan, ale cărei proprietăți fizice pot fi comparate cu cele ale fibrelor poliesterice, poliamidice și poliacrilnitrilice.

O nouă sinteză a polivinilaminei a fost prezentată, prin intermediul acidului poli-N-vinil-carbamic. Se folosește ca materie primă acidul acrilic, care se transformă întîi în clorură, apoi în azidă, în izocianură și în fine în esterul acidului N-vinil-carbamic. Acesta din urmă se transformă prin solvoliză în soluție acidă sau alcalină, ori — cu ajutorul acidului acetic glacial — în polivinilamidă. Produsul intermediar N-vinil-carbamat poate fi folosit drept copolimer pentru compușii vinilici, sau pentru cei acrilici, în vederea obținerii compușilor respectivi polivinilaminici.

O nouă metodă de sinteză a esterilor și a eterilor celulozici, necunoscuți pînă în prezent, a fost prezentată de către Z. A. Rogovin, de la Institutul de Cercetări Textile din Moscova. Alcoolatul celulozei „celuloză — ONa" reacționează cu clorcarbonatul de metil, prin formarea unui triester al acidului carbonic. Folosind o reacție analogă, esterul acidului mono-tio-carbonic dă esteri cu un conținut în sulf. Proprietățile fibrelor și ale peliculelor obținute din compuși de acest tip variază în funcție de radicalul acid din moleculă.

S-au preparat, de asemenea, eteri fenolici ai celulozei, printr-o reacție de schimb între fenoxid de sodiu și tosilat de celuloză.

Specialiștii sovietici au arătat, de asemenea, că, la obținerea benzilcelulozei, factorul cel mai important este concentrația de alcalii în amestecul de celuloză-hidroxid de sodiu-clorura de benzil.

ACAD. PROF. RADU CERNĂTESCU

La 17 ianuarie 1958 a încetat din viaţă, după o lungă şi grea suferinţă, într-o clinică din Paris, acad. prof. Radu Cernătescu, preşedintele Filialei Academiei R. P. Romîne din Iaşi, directorul Institutului de chimie „Petru Poni" al Academiei R. P. Romîne din Iaşi.

Academicianul Radu Cernătescu s-a născut la 17 august 1894 la Huşi. Terminînd studiile secundare la Liceul naţional din Iaşi, se înscrie la Facultatea de ştiinţe a Universităţii din Iaşi. După studii strălucite îşi trece cu succes teza de licenţă în chimie în 1916, iar peste patru ani îşi susţine lucrarea inaugurală de doctorat „Legea lui Dalton aplicată la soluţiile concentrate".

Din anul 1916, timp de aproape 40 de ani, a desfăşurat o bogată şi susţinută activitate didactică şi ştiinţifică la Universitatea din Iaşi, ocupînd pe rînd toate funcţiile didactice : asistent, conferenţiar, profesor agregat, profesor titular. Din 1938 funcţionează la catedra de chimie fizică şi analitică de la Politehnica „Gh. Asachi" din Iaşi.

În 1940 a fost chemat la catedra de chimie anorganică a Facultăţii de Ştiinţe de la Universitatea din Iaşi, pe care a condus-o pînă la moarte.

Academicianul Radu Cernătescu a fost un adînc cunoscător şi neobosit cercetător al diferitelor domenii ale ştiinţelor chimice : chimie fizică, chimie anorganică, chimie analitică, chimia combinaţiilor complexe.

Academicianul Radu Cernătescu are o vastă capacitate ştiinţifică. Singur sau cu o serie de colaboratori a publicat peste 70 de lucrări ştiinţifice originale în „Annales Scientifiques de l'Université de Iassy", „Bulletin Scientifique de l'Académie Roumaine", „Zeitschrift für physikalische Chemie", „Comptes rendus de la Société de Biologie de Paris", „Buletinul Academiei R.P.R.-Chimie", „Studii şi cercetări ştiinţifice" Filiala Iaşi.

În domeniul chimiei fizice, academicianul Radu Cernătescu a făcut cercetări în legătură cu influenţa electroliţilor asupra solubilităţii apei în fenol şi cu aplicarea Legii lui Dalton la soluţii concentrate. În domeniul complexilor a studiat sulfocianaţii complexi, complexii cu diaminele ciclice, aminele hidrosulfiţilor de cobalt şi nichel bivalent.

În domeniul chimiei analitice a elaborat metode originale pentru dozarea cadmiului, a vanadiului, pentru dozarea cationilor şi anionilor, precum şi analiza apelor de rîuri, lacuri şi limanuri.

În ramura chimiei biologice a studiat acţiunea bactericidă „în vitro" a compuşilor cloroidici, a diferitelor baze organice cu azot în nucleu.

În domeniul chimiei anorganice a studiat sulfocianurile de argint cu amoniu şi sodiu, formarea arseniţilor alcalini şi a sărurilor complexe cu diaminele ciclice ale metalelor : cadmiu, nichel, cupru, cobalt şi zinc.

După înfiinţarea Institutului de chimie al Academiei R. P. Romîne din Iaşi a studiat pe cale polarografică complexii aminelor hidrosulfitului de nichel şi cobalt bivalent, precum şi metode de analiză polarografică a elementelor : fier, cupru, plumb, cadmiu, zinc din minereuri complexe şi concentrate în plumb, zinc şi cupru.

Realizările acad. Radu Cernătescu din diversele domenii ale chimiei i-au asigurat o consacrare internaţională.

Dotat cu alese însuşiri didactice, acad. Radu Cernătescu a creat la Iaşi o puternică şcoală de chimie analitică şi polarografie recunoscută şi ale căror lucrări au primit o înaltă apreciere în ţară şi peste hotare.

Pentru munca prodigioasă desfăşurată atît pe tărîmul formării de cadre de cercetare cît şi pentru activitatea ştiinţifică depusă, acad. Radu Cernătescu a fost ales membru corespondent al Academiei Romîne, iar în august 1948, odată cu reorganizarea Academiei Romîne în Academia R.P.R., a devenit membru titular activ. În ianuarie 1949 a fost ales preşedintele Filialei Academiei R.P.R. din Iaşi, funcţiune pe care a deţinut-o pînă la sfîrşitul vieţii. A fost, de asemenea, directorul Institutului de chimie „Petru Poni" din Iaşi.

Pentru activitatea sa ştiinţifică a fost ales membru corespondent al Academiei Ungare.

Dragostea sa pentru cei nevoiaşi, pe care i-a înţeles şi iubit, l-a făcut să simpatizeze cu lupta Partidului Comunist din Romînia încă din anul 1922. Radu Cernătescu a fost membru al Partidului Muncitoresc Romîn.

Timp de peste 35 de ani a desfăşurat o susţinută activitate obştească. A fost membru în „Comitetul Antifascist Romîn" şi secretar al Societăţii „Amicii U.R.S.S.", membru al Comitetului „Maxim Gorki", a făcut parte din „Blocul Muncitoresc-ţărănesc" din Iaşi, precum şi din „Ajutorul Roşu". Nu rareori locuinţa sa a servit ca ascunzătoare pentru materiale ilegale şi ca adăpost pentru luptătorii comunişti urmăriţi de siguranţă. În mai multe rînduri a depus ca martor al apărării în procesele luptătorilor antifascişti.

În timpul războiului antisovietic a rămas alături de clasa muncitoare, păstrînd neştirbită încrederea sa în victoria Uniunii Sovietice. A iscălit numeroase memorii antifasciste, a fost printre intelectualii care în primăvara anului 1944 au semnat memoriul prin care se cerea ieşirea Romîniei din războiul antisovietic.

După 23 August 1944 a participat la toate marile acţiuni ale partidului, fiind în primele rînduri în lupta pentru democratizarea învăţămîntului, pentru făurirea unei noi intelectualităţi legate de popor. El a sprijinit cu căldură înfiinţarea de noi institute de învăţămînt superior la Iaşi. Timp de mai mulţi ani a fost membru al Comitetului naţional pentru apărarea păcii. A fost deputat în Marea Adunare Naţională.

Pentru merite deosebite în muncă, cu prilejul împlinirii a 60 de ani a fost distins cu Ordinul Muncii cl. I-a. Pentru participare la lupta împotriva fascismului a fost decorat cu „Eliberarea de sub jugul fascist". Recunoscîndu-i-se valoroasa activitate ştiinţifică şi pentru lucrările „Derivaţi halogenaţi ai bazelor organice cu azot în nucleu" a fost distins cu Premiul de Stat cl. I-a.

Prin moartea academicianului Radu Cernătescu ştiinţele chimice şi învăţămîntul superior din ţara noastră suferă o grea pierdere. Membrii Secţiei de ştiinţe chimice, elevii şi colaboratorii săi vor păstra vie amintire aceluia care şi-a consacrat întreaga sa viaţă înfloririi ştiinţei şi culturii în patria noastră, luptei pentru cauza socialismului şi păcii.

Viaţa academicianului Radu Cernătescu, viaţă plină de muncă neobosită, dîrză şi plină de energie creatoare, va rămîne o pildă pentru toţi, o pildă vrednică de urmat.

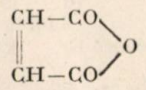
Prezidiul Academiei R. P. Romîne,
Ministerul Învăţămîntului şi Culturii,
Secţia de ştiinţe chimice a Academiei R. P. Romîne,
Filiala din Iaşi a Academiei R.P.Romîne

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică pentru principalele produse chimice consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute,

Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

38. ANHIDRIDA MALEICĂ



— prin oxidarea benzenului în fază de vapori, cu aer, în prezenţă de pentaoxid de vanadiu drept catalizator; *randament* 50—60%; *consumuri specifice* pentru o tonă de anhidridă maleică:

Benzen	1 200 kg
Aer	14 000—20 000 m³.

Utilizări: aproape întreaga cantitate de anhidridă maleică fabricată este utilizată în industria maselor plastice. Anhidrida maleică este fabricată în instalaţii de capacitate mai mică decît cele de anhidridă ftalică, iar costul investiţiilor este cu circa 20% mai mare, datorită diferenţelor de randament de oxidare ce apar în fabricarea celor două anhidride. Anhidrida maleică se obţine şi ca produs secundar în fabricarea anhidridei ftalice prin oxidarea ortoxilenului, într-un procent de 3—5% din cantitatea de anhidridă ftalică produsă şi în acest procedeu se tinde, prin alegerea unor catalizatori potriviţi, să se mărească cantitatea de anhidridă maleică produsă pentru a se fabrica în aceeaşi instalaţie în paralel, cele două anhidride.

39. ANILINĂ $C_6H_5 - NH_2$

a) prin reducerea nitrobenzenului cu şpan de fontă şi acid clorhidric; *randament* 90—95%; *consumuri specifice* pentru o tonă de anilină:

Nitrobenzen	1260 kg.
Şpan de fontă	1 450 kg
Acid clorhidric (30%)	113 kg.

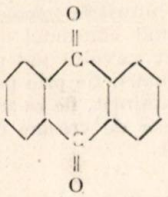
b) din clorbenzen, prin amonoliză în prezenţa de oxid cupros; *randament* 85—90%; *consumuri specifice* pentru o tonă de anilină:

Monoclorbenzen	1 250 kg
Amoniac soluţie (28%)	3 360 kg
Oxid cupros	158 kg.

Utilizări: în timp ce pînă acum 2—3 decenii fabricaţia de anilină era aproape integral legată de industria coloranţilor de sinteză organică, care era practic unicul consumator al acestui produs, în ultimele două decenii, odată cu dezvoltarea industriei de cauciuc sintetic, anilina a devenit o materie primă pentru acesta din urmă prin derivaţii ei folosiţi ca aditivi (difenilamina, hidrochinona şi ciclobenzilamina); în acest sens, în ultimii ani, în ţările în care industria cauciucului, sintetic cunoaşte o mare dezvoltare, 50% din producţia de anilină este destinată fabricării aditivilor, iar restul ca produs intermediar în industria coloranţilor de sinteză.

Vechiul procedeu de fabricare prin reducerea nitrobenzenului mai deţine încă 75% din producţia totală de anilină, preţul de cost şi randamentul final fiind condiţionate în ultimă analiză nu de reacţia de reducere propriu zisă, ci de condiţiile în care anilina se recuperează din masa de reacţie. Vasul de reducere, cu capacitate minimă economică este de 6 000 l, iar liniile de fabricaţie au capacităţi uzuale de 2 000 pînă la 10 000 t/an, cu toate că s-au construit şi instalaţii cu capacităţi pînă la 25 000 t/an anilină. O instalaţie cu o capacitate de 5 000 t/an anilină costă circa 1 000 000 dolari. Instalaţiile care folosesc amonoliza necesită investiţii mai mici şi funcţionează în sistem continuu aşa încît în ultimul timp îşi găsesc o utilizare din ce în ce mai largă.

40. ANTRACHINONA



a) prin condensarea anhidridei ftalice cu benzen în prezenţa clorurii de aluminiu; *randament* 95%; *consumuri specifice* pentru o tonă de antrachinonă:

Anhidridă ftalică	680 kg
Benzen	360 kg
Acid sulfuric (98 %)	4 500 kg
Clorură de aluminiu	1 270 kg.

b) prin oxidarea antracenului suspendat în apă la fierbere, cu ajutorul bicromatului de sodiu şi a acidului sulfuric, antrachinona rezultată necesitînd un proces complex de purificare şi separare de antracenul neoxidat din masa de reacţie:

c) prin oxidarea electrolitică a antracenului suspendat în acid sulfuric, în prezenţa sulfatului de ceriu, la temperaturi între 70 şi 100°C.

Utilizări: întrucît antrachinona este folosită integral în industria coloranţilor de sinteză, fabricaţia acesteia are loc în însăşi fabricile de coloranţi. Procedeul de fabricare cel mai economic pare primul, întrucît duce la un produs de calitate şi necesită instalaţii relativ simple. Procedeul de oxidare cu bicromat s-a dovedit a fi neeconomic, datorită operaţiilor de purificare necesare, foarte costisitoare; tot atît de neeconomic apare şi procedeul de oxidare anodică.

41. AZOTATUL DE AMONIU NH_4NO_3

— prin tratarea acidului azotic cu amoniac; *randament* 99%; *consumuri specifice* pentru o tonă de azotat de amoniu 98%:

Amoniac	200 kg
Acid azotic	738 kg.

Utilizări: peste 80% din întreaga producţie de azotat de amoniu este folosită ca îngrăşământ, iar restul de 20% ca exploziv şi în alte scopuri industriale,

deşi pînă acum două decenii situaţia era exact inversă, datorită marii higroscopicităţi a acestui produs, care ducea la aglomerarea lui în timpul depozitării şi la imposibilitatea unei distribuiri raţionale în sol. Granularea lui şi acoperirea granulelor cu un strat protector ca kieselgurul, parafina etc. i-a extins mult în ultimii ani utilizarea în agricultură.

Capacităţile de producţie uzuală variază de la 50 000 la 200 000 t/an azotat de amoniu. O astfel de instalaţie pentru un produs finit granulat, necesită o investiţie de circa 10 dolari pe tona/an.

42. BENZENUL C_6H_6

a) prin distilarea cărbunilor; în funcţie de natura şi compoziţia acestora, din procesul de cocsificare rezultă cantităţi variabile de benzen; în medie, dintr-o tonă de cărbune se recuperează din gazele rezultate la cocsificare, circa 70 l benzen rectificat.

b) prin dehidrogenarea catalitică în prezenţa hidrogenului a ciclohexanului din produsele petrolifere.

Utilizări: 20% din cantitatea de benzen produsă este folosită la fabricarea fenolului, 25% la fabricarea stirenului, 10% ca adaos la benzine pentru mărirea indicelui octanic, 5% la fabricarea detergenţilor, iar restul de 40% la fabricarea clorbenzenului, a hexaclorciclohexanului, a anilinei, a anhidridei maleice, a nitrobenzenului, a difenilului, ca solvent etc.

Datorită cantităţii din ce în ce mai mari de benzen solicitată în întreaga industrie de sinteză organică, în ultimul timp industria cocsochimică nu a putut acoperi proportional consumul de benzen, aşa încît petrochimia a fost nevoită să-l producă în cantităţi din ce în ce mai mari, fie prin procedeul de dehidrogenare catalitică amintit, fie ca subprodus într-o serie întreagă de procese de cracare de unde acesta este izolat şi purificat.

43. BICARBONATUL DE SODIU $NaHCO_3$

— în afara bicarbonatului de sodiu care apare ca produs intermediar în fabricarea carbonatului de sodiu prin procedeul amoniacal şi care este un produs brut, bicarbonatul de sodiu este utilizat în industria alimentară şi ca medicament, şi în aceste conditii trebuie să aibă o puritate corespunzătoare. Din punct de vedere economic, fabricaţia bicarbonatului de sodiu alimentar este un exemplu tipic al faptului că este mai avantajos să se pornească de la materii prime pure şi mai costisitoare aparent, pentru a obţine un produs finit de puritate corespunzătoare, decît să se pornească de la materii prime brute, mai ieftine şi să se purifice produsul finit. În acest sens, bicarbonatul de sodiu alimentar se obţine prin tratarea carbonatului de sodiu în soluţie cu bioxid de carbon; *randament* 90—95%; *consumuri specifice* pentru o tonă de bicarbonat:

Carbonat de sodiu	625 kg
Bioxid de carbon	272 kg.

Fabricaţia bicarbonatului de sodiu alimentar se face într-o secţie anexă instalaţiei de carbonat de sodiu şi consumă în general aproximativ 2% din producţia acestuia.

44. BIOXIDUL DE CARBON CO_2

a) Prin absorbţia din gazele rezultate în procesele de ardere a combustibililor sau din cele de descompunere a carbonaţilor (vezi oxid de calciu). În primul caz, după valorificarea căldurii rezultate din combustie, gazele de ardere conţinînd aproximativ 17% CO_2, spălate cu apă pentru eliminarea bioxidului de sulf (în cazul cînd combustibilul conţine sulf), sînt trecute într-un turn de absorbţie umplut cu cocs, în contracurent cu o soluţie de carbonat de sodiu (16°Bé) sau de potasiu (20°Bé) sau o soluţie de monoetanolamină 10—20%, sau de trietanolamină care absoarbe bioxidul de carbon. Desorbţia se face prin încălzirea mediului de absorbţie care reintră apoi în circuit. Bioxidul de carbon astfel separat este răcit, uscat, comprimat şi apoi solidificat.

Consumurile specifice:

Pentru o tonă de bioxid de carbon solid prin absorbţie din gaze de ardere cu un conţinut de 18% CO_2, sînt următoarele:

cocs	906	kg
sau		
păcură	680	l
apă	76	m^3
abur	9,06	t
energie electrică	10	kWh.

b) Ca subprodus în procesul de fermentatie alcoolică (vezi alcoolul etilic). Din fermentatoare, gazul rezultat din procesul de fermentaţie, după ce este trecut printr-un scruber în care se reţin vaporii de alcool antrenaţi, este trecut prin alte două scrubere în care se reţin impurităţile, solubile în apă. Pentru eliminarea aldehidelor şi alcoolilor superiori, bioxidul de carbon este spălat în contracurent cu o soluţie de bicromat de potasiu şi apoi cu acid sulfuric concentrat pentru a completa procesul de oxidare al impurităţilor. În continuare, bioxidul de carbon este spălat cu o soluţie de carbonat de sodiu şi apoi uscat, comprimat, răcit şi solidificat.

Consumurile specifice de materiale auxiliare pentru o tonă de bioxid de carbon obţinut din gazele de fermentaţie, sînt următoarele:

bicromat de potasiu	225 g
carbonat de sodiu	5 g
acid sulfuric 66°Bé	41 kg
apă	7,6 m^3
energie electrică	5,9 kWh
abur	9,06 t.

Utilizări: Bioxidul de carbon este un exemplu caracteristic pentru cazul în care alegerea materiei prime este determinată de consumatorul principal fără ca această situaţie să fie determinată la rîndul ei de vreo diferenţă de calitate a produsului finit, în funcţie de tehnologia de fabricaţie a acestuia. În industria chimică, un consumator important de bioxid de carbon este carbonatul de sodiu care se obţine prin descompunerea termică a carbonatului de calciu şi în mult mai mică măsură acidul salicilic, care nu impune o anumită fabricaţie a bioxidului de carbon. Industria alimentară îl foloseşte direct la fabricarea băuturilor spumoase şi indirect ca agent de răcire, sub formă solidă, şi îl obţine în sectoarele proprii de fermentaţie alcoolică. Din cauza acestor situaţii diferite, unităţi independente pentru fabricarea bioxidului de carbon nu sînt economice şi raţionale, ele apărînd totuşi uneori, însă numai în momente de conjunctură. Din aceste motive, costul investiţiilor în fabricarea bioxidului de carbon se reduce de fapt la costul instalaţiilor de purificare, lichefiere şi solidificare şi acestea diferă la rîndul lor după concentraţia în CO_2 a gazelor disponibile şi după cantitatea şi natura impurităţilor pe care le conţin, aşa încît un cost real oarecare al unei instalaţii raportat pe t/an de CO_2 nu poate constitui nici un fel de indicaţie de orientare.

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătăţirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacţie invită toţi inginerii, chimiştii şi tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacţiei spre publicare, lucrările lor ştiinţifice şi practice.

Profesorii, conferenţiarii şi asistenţii învăţămîntului superior sînt rugaţi să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor şi în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugaţi a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective şi să conţină propuneri de îmbunătăţire a proceselor tehnologice şi a indicilor tehnico-economici şi studii privind reducerea preţului de cost.

Articolele care conţin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experienţa practică din industrie maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalaţii noi, propuneri de automatizare şi mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoţite de desenele şi legendele respective, cît şi de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj I, telefon 3.07.30.

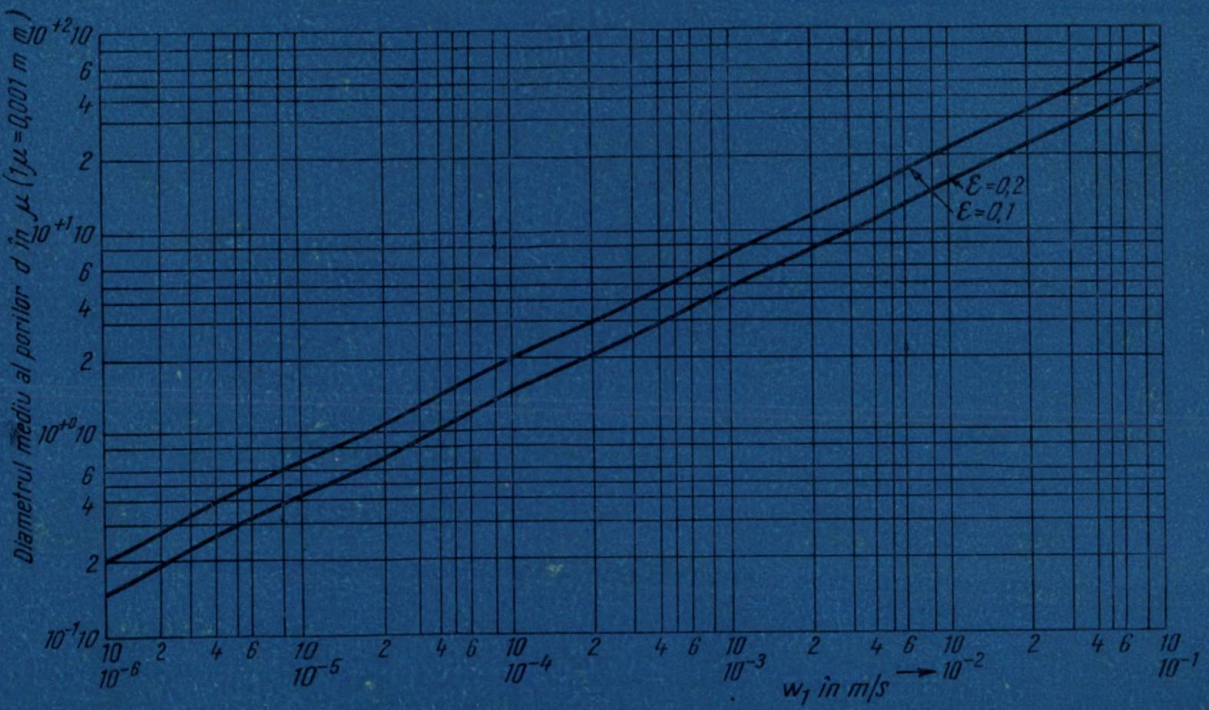
COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. St. Lupan, redactor responsabil adjunct, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, — laureat al Premiului de Stat, conf. I. Drimuş, — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. C. Liteanu, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, prof. dr. ing. Cr. Simionescu, — membru corespondent al Academiei R.P.R. şi laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, prof. dr. ing. M. Zapan.

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei, şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R. P. R. — Redacţia: Bucureşti str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon. 3.57.28. şi 3.07.30. Administraţia şi Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din întreaga ţară precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central A.S.I.T. 071012 DOC B.R.P.R. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

Diagramă multiplă pentru determinarea diametrului mediu al porilor de creuzete filtrante de sticlă, din viteza de filtrare stabilită experimental

Dr. O. Frehden şi Th. Deleanu



$$d = \sqrt{32\eta \frac{l}{\Delta Pz} = \frac{W_1}{\varepsilon}}\ ;\ W_1 = \frac{Q}{F}\ ;\ \varepsilon \frac{f}{F}\ .$$

d este diametrul mediu al porilor;

l — grosimea filtrului $l = 0{,}01 = 10$ mm;

η — viscozitatea mediului $\eta = 109 \cdot 10$ (p.t. 18°C pt. apă);

ΔP_z — diferenţa de presiune la filtrare $\Delta Pz_1 = 1\,000$ kg/m² $= 0{,}1$ at;

ε — coeficient din suprafaţa filtrantă liberă şi suprafaţa filtrantă totală (în funcţia felului de îngrămădire a granulelor);

W_1 — viteza de filtrare;

Q — debitul filtrului;

F = suprafaţa filtrantă totală;

f — suprafaţa filtrantă liberă;

ε_1 = 0,1: coeficient pentru o suprafaţă filtrantă liberă la îngrămădirea cea mai compactă a granulelor (cubooctaedru);

ε_2 = 0,2: coeficient pentru o suprafaţă filtrantă liberă la îngrămădirea cea mai puţin compactă (cub).

C. 2226 — Intreprinderea Poligrafică nr. 3 — R.P.R.

Lei 5.

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

SUMAR

* * *: Şedinţa Consiliului Central A.S.I.T. din 16 februarie 1958 . . . 121

L. Esayan, M. Gherman, V. Ştefan şi E. Istrate: Cromatografia gazelor. Nota II. . . . 125

I. Atanasiu şi Gh. Dumitru: Contribuţii la studiul metodelor de preparare a benzidinei pe cale electrochimică 129

Gh. Hagymaş şi Gh. Platthi: Scurgerile de curent şi eliminarea lor la rafinarea electrolitică a cuprului 134

N. Mendelsohn şi E. Pincovschi: Contribuţii la fabricarea termofosfaţilor magnezieni 139

S. Ghips şi Em. Oprişan: Consideraţii asupra preţului de cost al acidului sulfuric . . 144

O. Solomon şi C. Ambruş: I. Obţinerea cauciucului sintetic poliizoprenic folosind drept catalizator butil-litiu şi triclorura de titan 150

LABORATOR 151

DISCUŢII 155

NOTE. 156

DOCUMENTARE. 160

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE 168

RECENZII 171

DIN ACTIVITATEA A.S.I.T. 176

INDICI TEHNICO-ECONOMICI 179

Institut. de Documentare Tehnică BUCUREŞTI

3

MARTIE 1958

5111

REVISTA DE CHIMIE
ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Nr. 3
ANUL IX
MARTIE
1958

СОДЕРЖАНИЕ

Л. Эсаян, М. Герман, Шт. Ştефан и Е. Истрате: Газовая хроматография (заметка II) 125
И. Атанасиу и Г. Думитру: К вопросу исследования электрохимических методов производства бензидина 129
Г. Хагимаш и Г. Платти: Потери тока и их устранение при электролитическом рафинировании меди 134
Н. Мендельсон и Е. Пинковский: К вопросу производства магниевых термо-фосфатов 139
С. Гипс и Е. Опришан: Соображения в связи со стоимостью серной кислоты 144
О. Соломон и К. Амбруш: Получение полиизопренового синтетического каучука с применением катализатора в виде бутил-лития и титантрихлорида 150
Ф. Куйбан, Шт. Чилиану и С. Теодореску: Синтез фенол-фталеина с применением хлор-сулфоновой кислоты в качестве конденсирующего агента 151
А. Мисс и Ж. Гимпу: Определение воды в кукурузных экстрактах 152
Е. Киммель и М. Тилика: Получение высококачественного карбоната кальция 153
А. Зюсер: Некоторые замечания в связи с статьей «Влияние сульфитных экстрактов на качество кож, дубленных растительными дубителями в РНР 155
Г. Гросс: Перспективы замены кокса газом метаном при обжиге извести в производстве содовых продуктов 156

SOMMAIRE

L. Esayan, M. Gherman, V. Ştefan et E. Istrate : Chromatographie des gaz (II-ème note) . . . 125
I. Atanasiu et Gh. Dumitru : Contributions à l'étude des méthodes d'obtention éléctrochimique de la benzidine 129
Gh. Hagymaş et Gh. Platthi : Pertes de courant et leur élimination dans le raffinage éléctrolytique du cuivre. 134
N. Mendelsohn et E. Pincovschi : Contributions à la fabrication des termophosphates magnésiens. . . 139
S. Ghips et Em. Oprişan : Considérations sur le prix de fabrication de l'acide sulfurique 144
O. Solomon et C. Ambruş: I. Obtention du caoutchouc synthétique à base de polyisoprène à l'aide d'un catalyseur de buthyl-litium et trichlorure de titane 150
Fl. Cuiban, St. Cilianu et S. Teodorescu : La synthèse de la phenolphtaléine avec l'utilisation de l'acide chlorosulfonique comme agent de condensation 151
A. Miss et R. Ghimpu : La détérmination de l'eau dans les éxtractes de maïs 152
E. Kimmel et M. Tilică : L'obtention du carbonate de calcium precipité de qualité supérieure 153
A. Süszer: Observations sur l'article : „L'influence des éxtractes sulfités sur la qualité des peaux soumises au tannage végétal dans la R.P.R. 155
Gh. Gross : Perspectives de remplacement du coke au methane dans la calcination de la chaux dans les usines de produits sodiques 156

INHALTSVERZEICHNIS

L. Esayan, M. Gherman, V. Ştefan und E. Istrate : Gaschromatographie (II-te Notiz) 125
I. Atanasiu und Gh. Dumitru : Beiträge zum Studium der elektrochemischen Herstellungsmethoden für Benzidin 129
Gh. Hagymaş und Gh. Platthi: Stromverluste und deren Beseitigung in der elektrolytischen Raffination von Kupfer 134
N. Mendelsohn und E. Pincovschi : Beiträge zur Herstellung von Magnesiumthermophosphaten . . 139
S. Ghips und Em. Oprişan : Bemerkungen über die Kosten der Schwefelsäureherstellung 144
O. Solomon and C. Ambruş: I. Herstellung von synthetischen Polyisopren-kautschuk mittels Buthyllitium und Titantrichlorid als Katalysatoren 150
Fl. Cuiban, St. Cilianu und S. Teodorescu : Phenolphataleinsynthese mit Anwendung der Chlorsulfonsäure als Kondensierungsmittel 151
A. Miss und R. Ghimpu: Wasserbestimmung in Maisextrakten 152
E. Kimmel und M. Tilică : Herstellung von Calciumcarbonat höherer Qualität 153
A. Süszer : Einige Randbemerkungen zum Artikel: „Einfluss der sulfitierten Extrakte auf die Qualität des pflanzlich gebeizten Leders in der R.V.R." 155
Gh. Gross : Aussichten für den Ersatz von Koks durch Methangas beim Kalkbrennen in den Sodaproduktenfabriken 156

CONTENTS

L. Esayan, M. Gherman, V. Ştefan and E. Istrate: Gaseous chromatography (II-nd report) . . 125
I. Atanasiu and Gh. Dumitru : Contributions to the study of methods for the electochemical obtention of benzidine 129
Gh. Hagymaş and Gh. Platthi: Current losses and their elimination in the electrolytical refining of copper 134
N. Mendelsohn and E. Pincovschi : Contributions to the manufacture of magnesial thermophosphates 139
S. Ghips and Em. Oprişan: Considerations on the costs of the manufacture of sulfuric acid production . . 144
O. Solomon and C. Ambruş: I. Obtention of polyisoprenic synthetic rubber by using buthyl-litium and titanium trichloride catalysts 150
Fl. Cuiban, St. Cilianu and S. Teodorescu: The synthesis of phenolphtaleine, using chlorsulphonic acid as condensating agent 151
A Miss and R. Ghimpu: Determination of water in the maize extract 152
E. Kimmel and M. Tilică : Obtention of precipitated high quality calcium carbonate 153
A. Süszer: Some remarks on the article „Influence of sulfited extracts on the quality of the vegetally tanned leather in the R.P.R." 155
Gh. Gross: Perspectives for the replacement of coke by methan gas in the lime calcining at the soda plants 156

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Л. Эсариан, М. Герман, Шт. Василе и Е. Истрати: **Газовая хроматография (заметка II)**

В анализах, представляемых в настоящей статье применена распределлительная хроматография газ-жидкость, причем одновременно усовершествуется система фотографической регистрации. В стационарной фазе применялся диэтилфталат на основе силиката алюминия или кизельгура. Отмечаются представляющие интерес данные в связи с изменениями, внесенным в исходную аппаратуру.

545.844 : 545.7
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 3 (Martie)

И. Атанасиу, Г. Думитру: **К вопросу исследования электрохимических методов производства бензидина.**

Дается краткое описание методов электрохимического восстановления бензидина, их классификация и проводится их критический анализ.

Настоящая работа является попыткой получить удовлетворительные результаты, применяя вращательный катод, керосин для отделения продуктов восстановления и нитробензол для растворения приставших к катодам продуктов в конце электролиза.

668.7 41.4 :621.357.3
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 3 (Martie)

Г. Хагимаш и Г. Платти. **Потери тока и их устранение при электолитическом рафинировании меди.**

Проводится экспериментальное исследование выхода тока, полученнем при электролитическом рафинировании меди на промышленной установке.

Указывается, что пониженный выход тока является в значительной мере следствием потерь тока, вызываемых частым коротким замыканием, возникающем при внимательном наблюдении за электролизом. Даются соответствующие рекомендации по предупреждению потерь тока.

669.317
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 3 (Martie)

Н. Мендельсон и Е. Пинковский: **К вопросу производства магниевых термофосфатов.**

Магниевые термофаты могут быть получены из апатиа и серпентинаым, примерно с 19% ис содержанием P_2O_5 растворимого в лимнной кислоте. Условия работы следующие: спекание или ние 60 минут. Отделение фтора не исследовалось. Представляется возможным производство в РНР зовании импортного апатита и местного серпентина, без расхода серной кислоты или соды.

661.632.722
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 3 (Martie)

С. Гипс и Е. Опришан: **Соображения в связи со стоимостью серной кислоты.**

Указывается колебание продукции серной кислоты на существующих заводах, а также колебание себестоимости этого продукта. Анализируются основные причины увеличения себестоимости на некоторых предприятиях и указывается ряд мероприятий, способствуюших снижению производственных расходов.

661.25 :658.751
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 3 (Martie)

Ч. Куйбан, Шт. Чилияну и С. Теодораску: **Синтез фенолфталеина с применением хлоросульфоновой кислоты в качестве конденсирующего агента.**

Описывается способ синтеза фенолфталеина посредством нового конденсирующего агента — фенолсульфоновой кислоты, получаемой при реакции хлоросульфоновой кислоты с фенолом.

Добавляя небольшие количества безводного Z_nCl_2 можно понизить расходы фенола и хлорсульфоновой кислоты.

547.633.6 : 546.226.131—35
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 3 (Martie

А. Мисс и Р. Гимпу: **Определение воды в нукурузных экстрактах.**

Указывается, что вода содержащаяся в кукурузном экстракте может быть определена в удовлетворитльных уеловиях посредством увлечения толуолом. Повидимому данный способ может с успехом заменить методы применяемые в настоящее время в РНР и за рубежом.
543.812 : 633.15

5 3.812 : 633.15
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 3 (Martie)

Е. Киммель и М. Милика: **Получение высококачественного карбоната кальция.**

Описываются результаты лабораторных опытов по приготовлению высококачественного осажденного карбоната кальция. Исследуемыми параметрами явились температура осаждения и концентрация извести. Определен ряд показателей продукта (капущаяся плотность, коэффициент осаждения, влажность, щелочность и д. р.).

661.842.622
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 3 (Martie)

А. Зюсер: **Некоторые замечания в связи с статьей «Влияние сульфитных экстрактов на качестве кож, дубленных растительными экстрактами в РНР».**

Обсуждаются возможности применения синтетических дубителей и вопрос сульфитирующей экстракции, соответственно вопрос сульфитирования местных растительных дубителей

675.04
Revista de Chimie, IX, (1958) nr. 3 (Martie)

Г. Гросс: **Перспективы замены кокса газом метаном при обжиге извести в производстве содовых продуктов.**

В статье рассматриваются современные способы обжига извести в капиталистических странах, в СССР и мнения румынских специалистов о возможности замены кокса газом метаном на предприятии УПСОМ.

661.321 :622.767.1
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 3 (Martie)

SUMMARIES

L. Esayan, M. Gherman, V. Stefan and E. Istrate: **Gaseous chromatography (2nd report).**

In the analysis, described by the present report, gas-liquid partition chromatography has been applied and the photographic registration was improved. As stationary phase dibutylphtalate on aluminium silicate or kieselgur was used. Only the new aspects or those resulting from the modifications of the primary apparatus are emphasized.

545.814 : 545.7
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 3 (Martie)

I. Atanasiu and Gh. Dumitru: **Contributions to the study of methods for the electrochemical obtention of benzidine.**

A summary description and a classification of reduction methods for the electrochemical obtention of benzidine, as well as a critical survey are given.

In the tests, outcarried by the authors, satisfactory results were obtained with a rotary cathode, petroleum for the extraction of the reduction products and nitrobenzene for dissolving the products adhering to the cathode at the end of the electrolysis.

668.741.4 :621.357.3
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 3 (Martie)

Gh. Hagymaş and Gh. Platthi: **Current losses and their elimination in the electrolytic refining of copper.**

The article presents an experimental study on the current yields in a copper refining plant.

The low current yields are owing to the current losses, determined by the frecquent shortcircuites, which appear consequently to the insufficient supervision of the electrolysis.

Recomendations are made for the elimination of current losses.

669.317
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 3 (Martie)

N. Mendelsohn and E. Pincovski: **Contributions to the obtention of magnesial thermophosphates.**

Magnesial thermophosphates from rock phosphates (apatite) and magnesium silicate (serpentine) with about 19 % P_2O_5, soluble in citric acid, can be obtained. The operating conditions are: sintering or smelting at 1350°C for 60 minutes. The elimination of fluorine was not followed.

By this process it would be possible to realise in the R.P.R. a high quality fertilizer from imported apatite and indigenous serpentine, without consumption of sulfuric acid or soda.

661.632.722
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 3 (Martie)

S. Ghips and Em. Oprişan: **Considerations on the cost of sulfuric acid production.**

The article shows the variations of the production and cost of sulfuric acid in the existing plants. An analysis of the cost at some factories is given, indicating some ways which may contribute to the lowering of production expenses.

661.25 : 658.731
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 3 (Martie)

Fl. Cuiban, St. Ciilianu and S. Teodorescu: **The synthesis of phenolphtaleine by using the clorosulfonic acid as condensating agent.**

A process for the synthesis of phenolphtaleine from phenol with a new condensating agent — the chlorosulfonic acid — was described.

The consumption of phenol and chlorosulfonic acid can be lowered by adding small amounts of anhidrous zinc chloride.

547.63 1.6 :546.226.131—35
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 3 (Martie)

A. Miss and R. Ghimpu: **Determination of water in maize extracts.**

The authors present a determination method of the water content in maize extracts by toluene distillation. This method would successfully substitute the methods now in use in the R.P.R. and other countries.

543.812 : 633.15
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 3 (Martie)

E. Kimmel and M. Tilică: **The obtention of high-grade precipitated calcium carbonate.**

The authors present the laboratory scale obtention of precipitated calcium carbonate. The studied parameters were the precipitation temperature and the concentration of lime. A number of indexes of the product were determined (apparent density, sedimentation number, wetness, alcalinity etc.).

661.842.622
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 3 (Martie)

A. Süszer: **Some considerations on the paper „The influence of sulfiting extracts on the quality of vegetable tanned leather in the R.P.R."**

The possibilities of using synthetic tannants and the problem of sulfiting extraction (sulfitation of vegetable indigenous tannants) are discussed.

675.04
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 3 (Martie)

Gh. Gross: **Perspectives for replacing coke by methan gas in the roasting of lime at the „Soda products manufacture".**

The article presents modern methods for lime roasting in the capitalist countries and Soviet Union and the possibilities to replace coke by methan gas in the R.P.R. at the „Soda products manufacture" of Ocna Mureşului.

661.321 :662.767.1
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 3 (Martie)

REVISTA DE CHIMIE
Nr. 3
MARTIE
ANUL IX
1958

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ORSZÁGOS 1883

ŞEDINŢA CONSILIULUI CENTRAL A.S.I.T. DIN 16 FEBRUARIE 1958

În ziua de 16 februarie a. c. a avut loc şedinţa Consiliului Central A.S.I.T.. Şedinţa a fost condusă de prof. dr. ing. Ştefan Bălan, vicepreşedinte al Consiliului Central A.S.I.T.

La primul punct al ordinei de zi, conf. ing. Oliviu Rusu, prim secretar al Consiliului Central A.S.I.T., a prezentat „Raportul Biroului Consiliului Central A.S.I.T. asupra activităţii depuse de Asociaţie de la Congresul al II-lea A.S.I.T. şi a planului de activitate pe anul 1958".

În cadrul raportului expus, conf. ing. O. Rusu a arătat că:

Anul 1957 a constituit, prin Congresul al II-lea A.S.I.T. o etapă importantă în activitatea Asociaţiei noastre, aducînd o contribuţie esenţială la cristalizarea obiectivelor şi metodelor ei de activitate, astfel încît Asociaţia să-şi poată dezvolta activitatea de organizare a importantelor forţe creatoare ale inginerilor şi tehnicienilor, pentru a spori contribuţia lor la rezolvarea problemelor tehnico-ştiinţifice ale construcţiei economiei socialiste.

Congresul al II-lea A.S.I.T., a constituit pentru multe organizaţii ale Asociaţiei un punct de plecare pentru îmbunătăţirea activităţii Asociaţiei. Astfel, deşi multe forţe au fost concentrate înspre pregătirea Congresului, în anul 1957 s-au ţinut la filiale şi cercuri 472 consfătuiri (faţă de 456 în anul 1956) ; 149 sesiuni şi referate (faţă de 43) ; s-au întocmit 1 526 studii (faţă de 1 255) ; 700 schimburi de experienţă (faţă de 610) ; 276 cursuri de calificare şi perfecţionare (faţă de 168) ; 656 acţiuni de asistenţă tehnică (faţă de 226) ; 80 de expoziţii (faţă de 32) ; 63 excursii şi vizite de studii (faţă de 12).

În Asociaţie au apărut totodată forme noi de activitate, care contribuie în mai mare măsură la cunoaşterea şi generalizarea progreselor tehnice apărute în ţara noastră şi anume conferinţele naţionale şi sesiunile tehnico-ştiinţifice ale cercurilor A.S.I.T.

I. ORGANIZAREA ŞI ACTIVITATEA ASOCIAŢIEI ÎN ANUL 1957

1. *Cercul A.S.I.T.*

În prezent sînt organizate 1 348 cercuri A.S.I.T. : 1 115 în industrie, 233 în agricultură. În aproape 1 000 de cercuri, lucrările Congresului A.S.I.T. au fost puse în dezbaterea adunărilor generale, care au avut loc în perioada 1 iulie—30 septembrie. După cum era de aşteptat, ele au stîrnit un viu interes în rîndul inginerilor şi tehnicienilor din industrie şi agricultură, care au participat în număr mare la adunările generale.

În general, cercurile au apreciat Rezoluţia Congresului A.S.I.T. ca un îndrumar cuprinzător asupra sarcinilor ce le revin, şi ca urmare, în planurile de muncă ale cercurilor, problemele trasate de Congres apar ca preocupări principale şi comune şi este de aşteptat că orientarea puternică a cercurilor A.S.I.T. spre rezolvarea lor va mări contribuţia Asociaţiei la dezvoltarea activităţii din întreprinderi.

Paralel cu aceste preocupări, cercurile A.S.I.T. au dat o atenţie sporită ridicării nivelului tehnico-profesional al membrilor A.S.I.T. ; sprijinind sindicatele şi conducerile întreprinderilor, ele au contribuit la ridicarea calificării şi cunoştinţelor tehnico-economice ale muncitorilor. Dînd urmare hotărîrii Congresului Asociaţiei, multe cercuri au contribuit la succesul măsurilor pentru aplicarea sistemului îmbunătăţit de salarizare. Astfel, de exemplu, cercul A.S.I.T. Partizanul-Bacău a participat la stabilirea categoriilor de salarizare, la justa apreciere a meseriilor, la extinderea normării tehnice, îmbunătăţirea sistemului premial etc. De asemenea, acţiuni susţinute pentru introducerea normelor cu motivare tehnică au fost duse la Uzina de tractoare, la Strungul, Emailul Roşu etc. Este încă criticabil faptul că astfel de preocupări nu s-au generalizat la toate cercurile A.S.I.T. precum şi faptul că participarea cercurilor A.S.I.T. la consfătuirile de producţie este încă redusă ; astfel, măsurile stabilite pentru a lega mai mult activitatea cercurilor A.S.I.T. de cerinţele exprimate în consfătuirile de producţie n-au prins încă viaţă. Este necesar ca în această privinţă C.C.S. să acorde o mai mare atenţie, A.S.I.T. fiind gata să dea tot ajutorul pentru ca aceste consfătuiri să devină de un real folos activităţii ce se duce în scopul ridicării productivităţii, reducerii preţului de cost şi îmbunătăţirea calităţii.

2. *Activitatea filialelor A.S.I.T.*

În momentul de faţă funcţionează 16 filiale regionale cu 18 filiale raionale (faţă de 16 în 1956). Conducerea activităţii tehnico-ştiinţifice a cercurilor A.S.I.T. este încredinţată celor 137 secţii de specialitate ale filialelor. Acestea îşi afirmă tot mai mult competinţa şi capacitatea în promovarea tehnicii noi şi organizării superioare a producţiei, la îndrumarea membrilor A.S.I.T. spre soluţionarea practică, pe baze ştiinţifice, a cerinţelor producţiei.

În activitatea filialelor se remarcă acţiuni de însemnătate pentru întreaga economie a ţării, cum a fost consfătuirea de la Hunedoara pentru îmbunătăţirea cocsului metalurgic fabricat din cărbuni de Valea Jiului şi stabilirea de soluţii pentru creşterea cantităţii, odată cu obţinerea unui cocs cu calităţi superioare, pentru a putea fi folosit în furnalele mari. De asemenea consfătuirea organizată de filiala Valea Jiului asupra spălării cărbunilor a stabilit concluzii care au fost însuşite de Ministerul Minelor şi trasate ca sarcini prin ordin ministerial.

Filialele au dat şi în acest an o deosebită atenţie ridicării nivelului tehnico-ştiinţific al inginerilor şi tehnicienilor, folosind forme organizate cum sînt : cursurile de

cromatografie urmate de 200 ingineri și chimiști; cursurile de radiotehnicieni absolvite de 125 cursanți, în majoritate tineri și un curs cu scoatere din producție pe 10 zile pentru apicultori, organizate la București; cursurile de desen tehnic, cursurile pentru electricieni, controlori de calitate, radiotehnicieni, apicultori organizate la Timișoara; pentru desenatori, bobinatori, tehnicieni specialiști în mașini și aparate electrice și pentru ingineri agronomi, la Craiova; cursurile de desen și economie, organizate la Oradea în limbile română și ungară etc.

Pe lîngă cursuri, au continuat să se organizeze cicluri de conferințe pe teme mai vaste, cum au fost cele privind metodele fizico-chimice de analiză; de organizare a producției în metalurgie; de automatizare etc, organizate la Cluj; expunerea concluziilor conferinței internaționale de la Berlin în problema tipizării construcțiilor; folosirea energiei nucleare în scopuri pașnice, organizate la București etc.

Progresul realizat în activitatea Asociației după Congres apare limpede și de aceea lipsurile care mai există ies în evidență: comitetul filialei Stalin nici după Congres nu a reușit să lărgească cercul celor care activează voluntar la comitetul filialei în regiune, astfel încît activitatea în ultima vreme este în regres. In multe regiuni unele secții de specialitate corespunzătoare unor ramuri dezvoltate din acele regiuni nu activează. Acesta este cazul secțiilor de construcții din regiunea Hunedoara și Bacău; al secțiilor de silvicultură de la Bacău și Suceava; al secției de chimie de la Orașul Stalin etc. Sînt, de asemenea, numeroase cercurile, unele chiar din întreprinderi mari, care nu duc o activitate satisfăcătoare și din cauză că filialele nu au luat măsurile corespunzătoare. Din această cauză, o scădere se simte la numărul conferințelor ținute la filialele și cercurile A.S.I.T. din regiunile Timișoara, Regiunea Autonomă Maghiară, Ploești etc, astfel încît pe Asociație numărul lor a scăzut la 4 500 de la 6 494 în 1956.

Problema se pune cu greutate și în ce privește cercurile A.S.I.T. din agricultură, care duc o activitate restrînsă, de multe ori sporadică, izvorîtă mai mult din sarcinile primite de la secțiile filialelor sau secția centrală și mai puțin dintr-un plan propriu de muncă. Aceasta se datorește în primul rînd faptului că membrilor Asociației din cercurile raionale nu li s-a asigurat posibilitatea să se întîlnească pentru a discuta problemele Asociației. La o slabă activitate contribuie și faptul că anumite organe agricole, cele de la regiuni, în special, nu s-au obișnuit să vadă în acțiunile întreprinse de Asociație posibilități de rezolvare a problemelor complexe agricole.

3. *Activitatea depusă la Consiliul Central A.S.I.T.*

a) Secțiile de specialitate. După Congresul al II-lea A.S.I.T. activitatea secțiilor de specialitate s-a îmbunătățit; pe lîngă o creștere a volumului activității au apărut și forme noi de activitate.

In această perioadă, în afară de lucrările prezentate în Congres, comitetele secțiilor de specialitate ale Consiliului Central au organizat: 37 consfătuiri (27 în 1956); 38 conferințe (65 în 1956); 8 schimburi de experiență (8 în 1956); 3 expoziții (0 în 1956) etc. Ca și în trecut, de cea mai mare importanță în activitatea secțiilor de specialitate au fost consfătuirile, la care au fost puse în dezbatere probleme de mare însemnătate ale economiei naționale.

Pe această linie merită a fi subliniată Conferința Tutunului la care, pentru prima dată, în număr mai mare au participat la discuții și cu referate specialiștii din țările de democrație populară, în special, din R. P. Bulgară. Conferința a stabilit un program principial de activitate care urmărește îmbunătățirea calității și productivității la hectare pornind de la zonarea riguroasă a culturii tutunului.

Cea mai importantă manifestare a secțiilor de specialitate ale Consiliului Central A.S.I.T. merită să fie considerată Conferința Electricienilor (București, noiembrie 1957) care a constituit o trecere în revistă a realizărilor tehnico-științifice obținute, în principal, în producția din ultima vreme. Conferința Electricienilor a dovedit deplina maturitate profesională a electricienilor noștri.

De asemenea, merită a fi remarcată a doua Conferință a Industriei Ușoare (București, 11—13 decembrie 1957), în care s-au prezentat realizările înfăptuite din 1953 (data primei conferințe). Printre cei peste 700 participanți s-au numărat și delegați ai societăților științifice din țările prietene. Din conferință a reieșit că realizările și nivelul cunoștințelor tehnice și științifice ale colectivelor din întreprinderi și institute a crescut simțitor, ajungînd să cuprindă în cea mai mare parte problemele de tehnică nouă ale industriei ușoare dezbătute, în prezent, pe plan mondial.

In activitatea trecută a secțiilor de specialitate se remarcă însă că deși există tendințe de îmbunătățire, legăturile dintre secțiile de specialitate ale Consiliului Central și secțiile de specialitate ale filialelor sînt încă slabe. Unele dintre secțiile de specialitate au început să țină o legătură directă de lucru cu secțiile de specialitate ale filialelor, cum sînt secțiile științelor agricole, construcții, energetică, silvicultură; la majoritatea secțiilor însă legăturile se mențin în mod sporadic.

Se întîmplă uneori, și nu este just, ca secții de specialitate ale Consiliului Central să preia spre rezolvare probleme care ar reveni în mod firesc filialelor. Această practică trebuie lichidată; secțiile centrale trebuie însă să urmărească problemele filialelor și să sprijine substanțial realizarea lor pentru a întări conducerea activității tehnico-științifice a filialelor și prin ele a cercurilor A.S.I.T. din întreprinderi.

b) Publicațiile A.S.I.T. In 1957 în redacția A.S.I.T. au apărut 15 reviste tehnice. Pentru prima dată au apărut revistele: „Automatica și Electronica" și „Telecomunicații", bine primite de oamenii de specialitate. Ca volum ele însumează 7 536 pagini, corespunzînd la circa 19 000 pagini de manuscris. Tirajul lor total a atins în 1957 un număr de 33 400 exemplare, din care 29 200 merg la abonații din țară, 1 800 la filiale și colaboratori ca gratuități, circa 600 se vînd cu bucata, iar restul de aproape 1 800 îl constituie vînzările și schimburile cu străinătatea.

Intrată în al patrulea an de apariție, gazeta „Tehnica Nouă", organul central al Asociației noastre, apărută cu regularitate, săptămînal, într-un tiraj de 30 000 exemplare, a găsit forme mai variate de a prezenta tehnica nouă prin publicarea unor materiale vii, atacînd probleme cu concluzii pentru practică.

In gazetă ca și în revistele tehnice, apare evidentă lipsa de materiale critice. Publicațiile nu trebuie numai să informeze, ci să și îndrumeze, să lupte pentru înlăturarea practicilor învechite, a soluțiilor tehnice necorespunzătoare. Evident, critica trebuie să atace aceste probleme tehnice și de organizare a producției; pornind de la specialiști, ea trebuie să fie constructivă, dînd și soluțiile cele mai corespunzătoare pentru remedierea situației criticate. Spre astfel de materiale trebuie să ne îndreptăm atenția, fiind siguri că în acest mod vom sprijini mult mai eficace și mai direct producția.

La Lexiconul Tehnic Romîn în cursul anului 1957 au apărut volumele I și II (pînă la literele Bk), s-a definitivat manuscrisul literei B (circa 95 coale), care a fost trimis la tipar și s-au elaborat toți termenii literei C (circa 260 coale).

c) Biroul Consiliului Central A.S.I.T. In ședințele sale, Biroul a dezbătut numeroase probleme, în special, cele privind organizarea activității după Congres. Astfel, Biroul Consiliului Central a publicat Rezoluția Congresului și Statutul Asociației; el a stabilit, de asemenea, măsuri privind publicarea lucrărilor Congresului, a organizat munca sa și a colectivelor Biroului pentru aducerea la îndeplinire a sarcinilor trasate de Congres.

Pentru o tratare mai cuprinzătoare a problemelor activității Asociației, Biroul Consiliului Central a format o serie de comisii care să studieze problemele și să facă propuneri Biroului Consiliului Central sau Consiliului Central pentru rezolvare.

In activitatea sa Biroul Consiliului Central s-a preocupat de întărirea legăturilor cu societățile tehnico-științifice din străinătate și a numit delegații trimise în străinătate la congrese sau în schimburi de experiență. Notăm în mod deosebit, vizita unei delegații a Biroului Consiliului Central

în Uniunea Sovietică, compusă din prof. Tudor Tănăsescu, prof. Al. Romanovici, prof. dr. S. Crișan, ing. E. Caragheorghe și conf. ing. O. Rusu. Delegații Biroului Consiliului Central au studiat timp de două săptămîni organizarea și activitatea societăților tehnico-științifice din U.R.S.S și au prezentat Biroului concluzii care, însușite, au fost folosite pentru a stabili măsuri pentru îmbunătățirea muncii în cadrul Asociației.

Asociația noastră, prin 31 delegați, a participat la 20 conferințe și întîlniri în străinătate, prezentînd la unele referate (la sesiunea de la Belgrad a Conferinței Mondiale a Energiei; la sesiunea de la Moscova a Comitetului Electrotehnic Internațional) etc. Așa cum s-a arătat, au participat 34 delegați din partea societăților tehnico-științifice din țările prietene. La Consiliul Central A.S.I.T. s-au primit, de asemenea, 13 vizite ale unor delegați ai societăților științifice din U.R.S.S., R. Cehoslovacă, R.P.P., R.P.U., Grecia, Anglia, Argentina, Chile, Finlanda și Siria.

Legăturile Asociației noastre cu organizațiile tehnico-inginerești din alte țări devin o preocupare importantă; ele contribuie atît la rezolvarea unor probleme tehnico-științifice care ni se pun și la cunoașterea activității asociațiilor inginerești de peste hotare, cît și la cunoașterea realizărilor regimului nostru democrat-popular dincolo de granițele țării.

În scopul întăririi colaborării între organizațiile tehnico-inginerești din țările socialiste, la inițiativa Camerei Tehnice din R.D.G., secretarii generali ai societăților tehnico-științifice din țările socialiste s-au întrunit la Berlin și au stabilit un plan de măsuri. Acesta prevede colaborarea permanentă între societățile științifice tehnico-inginerești în ce privește organizarea de conferințe și consfătuiri cu caracter internațional sau conferințe naționale cu participări din țările prietene.

Pînă în prezent Asociația noastră s-a afiliat la unele organizații internaționale ca World Power Conference, CIGRE, Comission Electrotechnique Internationale, Union de Chimie Pure et Appliquée etc.

În preocupările sale, Biroul Consiliului Central A.S.I.T. a dat atenție cerințelor manifestate de delegații la Congres, care au cerut ca Asociația să se preocupe mai mult de problemele membrilor A.S.I.T. În acest scop s-a urmărit continuu îmbunătățirea revistelor și difuzarea lor cu abonamente sub prețul de cost pentru ingineri și tehnicieni; biblioteca Asociației a fost îmbogățită și pusă în situația să împrumute membrilor și cercurilor A.S.I.T. din întreaga țară lucrări de mare valoare; a fost înlesnită vizitarea unor importante lucrări tehnico-științifice de numeroși ingineri și tehnicieni, ca de exemplu, reactorul nuclear care a fost vizitat de peste 700 membri ai Asociației; pe lîngă delegații trimiși direct de Asociație, s-a intervenit la ministere obținîndu-se trimiterea în schimburi de experiență, în călătorii de studii la congrese în străinătate a numeroase grupuri de ingineri și tehnicieni.

Trecerea sumară în revistă a realizărilor obținute în anul 1957 arată urmările favorabile ale Congresului al II-lea A.S.I.T. asupra activității Asociației. Ele vorbesc însă de munca neobosită, dezinteresată, pe care sute și mii de membri ai Asociației au dus-o ca organizatori ai activității Asociației tehnico-științifice la lucrările Asociației. În activitatea colectivă a Asociației, inițiativa și aportul personal al unor membri A.S.I.T. a fost de mare importanță.

II. PLANUL DE ACTIVITATE PE ANUL 1958

Planul de activitate al Consiliului Central pe anul 1958 s-a întocmit pe baza cuprinzătoare a lucrărilor Congresului al II-lea al Asociației, care au fost urmărite cu atenție și se oglindesc în planurile de muncă ale secțiilor de specialitate ca și în programul de activitate al Biroului Consiliului Central. Astfel, în planul de activitate al secțiilor de specialitate sînt cuprinse probleme tehnico-științifice și tehnico-economice de mare însemnătate pentru dezvoltarea unor sectoare industriale. Sînt prevăzute, de asemenea, acțiuni care să contribuie la crearea de noi materiale și buna folosire a materialelor, precum și contribuții la determinarea aplicării corecte a tehnologiei sau introducerea unei tehnologii moderne.

De o deosebită valoare tehnico-științifică și un puternic stimulent al activității de cercetare la locul de producție vor trebui să fie conferințele naționale ale secțiilor de specialitate înscrise în plan, unele avînd loc în anul 1958. Biroul Consiliului Central își propune să-și îmbunătățească și totodată să-și amplifice activitatea în anul 1958. El va dezbate, ca și pînă acum, probleme de organizare și de coordonare a activității tehnico-științifice a întregii Asociații, va îndruma activitatea comisiilor pe care și le-a stabilit, dar totodată Biroul va urmări și conduce direct organizarea unor dezbateri privind: problema standardizării, a măririi productivității muncii prin introducerea tehnicii noi etc.

O problemă de mare însemnătate de care va trebui să ne preocupăm este aceea a Conferinței Tehnice Balcanice. La puțină vreme după propunerea Președintelui Consiliului de Miniștri, tov. Chivu Stoica, făcută guvernelor din țările Balcanice pentru colaborare în problemele politice și economice, Președintele Camerei Tehnice din Grecia, prof. Ath. Roussopoulos, a propus convocarea unei Conferințe Tehnice Balcanice, în scopul de a pune în dezbatere probleme tehnice și tehnico-economice ale țărilor din Peninsula Balcanică, care să contribuie la colaborarea și dezvoltarea economică a acestor țări.

Este necesar ca în cadrul Asociației să se dea cea mai mare atenție unei participări substanțiale a Asociației noastre la succesul unei astfel de conferințe. Întărirea colaborării dintre inginerii și tehnicienii din țările Peninsulei Balcanice va influența în mod favorabil opinia publică din aceste țări în direcția îmbunătățirii legăturilor dintre popoare, contribuind în acest fel la crearea unui climat favorabil păcii și colaborării internaționale.

* * *

Realizarea planului de activitate al Consiliului Central A.S.I.T. va aduce contribuții la rezolvarea unor probleme tehnico-științifice sau tehnico-economice ale economiei naționale. Paralel cu aceasta va trebui să dăm așa cum a cerut Congresul — cea mai mare atenție întăririi organizatorice a Asociației, îndreptîndu-ne preocupările spre ridicarea nivelului activității cercului A.S.I.T. Desigur că rezolvarea acestor probleme va necesita încă multe eforturi din partea secțiilor de specialitate și comitetelor de filială; nu ne îndoim însă că vom ajunge la rezultatele pe care le dorim, generalizînd experiența cîștigată în activitatea Asociației.

Întărirea activității cercurilor A.S.I.T. nu se poate concepe fără însușirea formelor specifice și valoroase de activitate a Asociației. Este cunoscut că în special s-au impus în activitatea Asociației consfătuirile tehnico-științifice atît pe teme date cît și a celor cu caracter de sesiuni științifice, în care membrii Asociației își prezintă lucrările realizate în activitatea lor.

Că aceasta este calea a dovedit-o cercul A.S.I.T. de la Întreprinderea Independența-Sibiu care, la îndemnul organizației de partid, a organizat în decembrie 1957 sesiunea tehnico-științifică a cercului A.S.I.T. În această reușită sesiune au fost prezentate referate cu cele mai variate preocupări: modernizarea unui cubilou, studii și încercări în vederea turnării centrifugale, influența sistemului îmbunătățit de salarizare asupra prețului de cost etc., care au suscitat atenția și au găsit întreaga aprobare a conducerii întreprinderii.

Planul de muncă pe anul 1958 răspunde problemelor celor mai însemnate care stau în fața inginerilor și tehnicienilor ca urmare a hotărîrilor Partidului și Guvernului, a încheierilor Congresului al II-lea al Asociației. Rezolvarea lor trebuie să fie la înălțimea condițiilor create de regimul democrat popular activității tehnico-științifice, a cerințelor poporului muncitor față de intelectualitatea tehnică din țara noastră.

Cu acest gînd Biroul se angajează să urmărească cu atenție ca rezolvarea problemelor să se facă de pe pozi-

ţiile tehnicii şi ştiinţei celei mai înaintate, căutînd ca soluţiile să corespundă intereselor poporului muncitor. Biroul se angajează de asemenea să dea o şi mai mare atenţie punerii în valoare a realizărilor activităţii tehnico-inginereşti şi folosirii ei pentru progresul tehnicii în ţara noastră, ca şi problemelor şi cerinţelor exprimate de membrii Asociaţiei.

*
* *

La punctul doi al ordinei de zi, ing. C. Negoiţă, secretar al Consiliului Central A.S.I.T. a prezentat „Raportul pentru convocarea adunărilor generale ale cercurilor A.S.I.T. şi conferinţelor filialelor".

În continuare, prof. ing. C. Dinculescu, preşedintele Comisiei de revizie a prezentat „Raportul Comisiei de revizie şi planul de venituri şi cheltuieli al Asociaţiei pe anul 1958", iar ing. V. Stoenescu — referatul cu privire la fixarea cotizaţiei membrilor A.S.I.T. şi la folosirea veniturilor provenite din cotizaţiile individuale.

În referat se prevede ca filialele să restituie cercurilor sumele ce depăşesc 50% din totalul cotizaţiilor individuale pe care acestea trebuie să le încaseze, în vederea acordării de premii pentru activitatea valoroasă depusă în cadrul cercurilor. Cotizaţia, care se fixează conform statutului în fiecare an, este de 15 lei anual.

*
* *

În discuţiile purtate s-au analizat rapoartele prezentate şi unele aspecte importante ale muncii în cadrul Asociaţiei. Astfel, prof. ing. D. Stănescu a arătat că în cadrul Asociaţiei se ţin numeroase consfătuiri privind probleme importante ale producţiei şi economiei naţionale. În cadrul acestor consfătuiri se adoptă rezoluţii în care se prevăd o serie de măsuri pentru îmbunătăţirea situaţiei prezentate. Însă nu există o preocupare permanentă din partea secţiilor de specialitate şi a Biroului Consiliului Central A.S.I.T. de a interveni pe lîngă forurile interesate pentru aducerea imediată la îndeplinire a măsurilor preconizate, fapt care ar aduce economiei naţionale importante economii. În această situaţie se află măsurile prevăzute în rezoluţia consfătuirii privind fabricarea cocsului şi utilizarea lui în furnale, ţinută în toamna anului trecut.

Ing. M. Grindea s-a preocupat de colaborarea ce trebuie să existe între secţiile de specialitate pentru rezolvarea unor probleme complexe. Totodată informează Consiliul Central că s-au pus bazele organizării unei sesiuni ştiinţifice a industriei uşoare în Moldova, în toamna anului 1958.

Prof. M. Manoliu s-a ocupat de planurile de muncă şi a arătat că în ceea ce priveşte secţia ştiinţelor agricole în situaţia actuală, cînd sectorul socialist ocupă 50,5% din suprafaţa agricolă a ţării, se ridică o serie de probleme ca: organizarea teritoriului, întărirea gospodăriilor agricole colective, profilarea agroeconomică şi probleme de economie agrară, cărora trebuie să li se acorde toată atenţia. De asemenea, mecanizarea şi chimizarea agriculturii capătă o aplicare mult mai largă, fapt care face necesară acordarea unei importanţe mult mai mari problemelor ridicate de introducerea acestor metode avansate.

Ing. Gelu Cahu informează Consiliul Central că la Şantierele Navale Galaţi a fost înfiinţată Casa Inginerului şi Tehnicianului. După ce se ocupă de problema cotizaţiilor, arată diversitatea problemelor ridicate de construcţiile navale şi concursul pe care trebuie să-l dea secţiile de specialitate pentru rezolvarea lor.

Ing. M. Stoica ridică problema cercurilor cu un pronunţat specific de construcţii din întreprinderile Ministerului Transporturilor şi Telecomunicaţiilor care, după specificul lor, ar trebui să depindă de secţia de construcţii, iar după organizarea administrativă de secţia de transporturi. După ce arată că la Cluj această problemă a fost rezolvată prin reţinerea acestor cercuri la secţia de construcţii, prezintă dificultăţile pe care le întîmpină filiala Cluj cu centralizarea planurilor tematice de inovaţii în scopul rezolvării temelor în condiţii optime.

Prof. C. C. Georgescu a arătat importanţa sectorului silvic şi legătura pe care o are cu sectorul agricol.

Ing. I. Niculescu, după ce a prezentat contribuţia cercurilor A.S.I.T. la rezolvarea succeselor obţinute de industria petrolieră în anul trecut şi a subliniat importanţa colaborării între secţiile de specialitate, arată necesitatea pregătirii de pe acum a lucrărilor ce vor fi prezentate în cadrul Congresului Mondial al Petrolului.

Ing. Petre Lupu arată importanţa combaterii coroziunii şi necesitatea includerii acestei probleme în planul de muncă pe anul 1958.

Ing. S. Raşeev arată necesitatea unei coordonări a planurilor de muncă ale secţiilor de specialitate şi constată că planul de muncă al secţiei petrol şi gaze este prea redus, lipsind problemele privind gazele naturale.

Prof. ing. Al. Romanovici prezintă succesele obţinute de sectorul agricol, însă constată că producţia este încă scăzută în raport cu înzestrarea cu care este dotată agricultura. Spre această problemă trebuie să-şi concentreze în primul rînd atenţia cercurile din agricultură. În continuare face apel la toate secţiile de specialitate să ajute secţia ştiinţelor agricole la rezolvarea problemelor complexe prevăzute în planul de muncă.

V. Rosin arată necesitatea unei mai mari preocupări pentru atragerea maiştrilor în activitatea Asociaţiei noastre şi pentru ridicarea pregătirii lor.

E. Dragnea prezintă importanţa unor probleme ca: reducerea consumului de metal, reducerea rebuturilor în turnătorii, folosirea energiei atomice în scopuri paşnice şi protecţia muncii şi cere includerea lor în planurile de muncă ale secţiilor de specialitate.

Au mai luat cuvîntul ing. V. Brudaşcă, ing. T. Covalschi, prof. Gh. Vanci, ing. D. Lubenescu, prof. C. Macarovici, ing. Al. Chiriţescu, ing. D. Eliade, chimist I. Drimuş, ing. N. Constantinescu, ing. Gh. Petrescu şi prof. ing. Gh. Constantinescu. Ing. M. Florescu şi prof. ing. St. Nădăşan, vicepreşedinte al Consiliului Central A.S.I.T., care nu au putut participa la şedinţă, au trimis observaţiile în scris. De asemenea numeroşi membri ai Consiliului Central au redactat în scris problemele pe care doreau să le ridice în cadrul şedinţei.

În încheierea discuţiilor, prof. dr. ing. St. Bălan subliniază caracterul patriotic al activităţii voluntare pe care o depun inginerii şi tehnicienii în cadrul Asociaţiei. Astăzi cînd se împlinesc 25 ani de la eroicele lupte ale ceferiştilor şi petroliştilor, care au dat asalt capitalismului, au luptat pentru libertate şi independenţă, trebuie să avem vie în conştiinţa noastră trecutul glorios al muncitorilor care nu au pregetat să-şi dea viaţa şi să înfrunte, timp de ani de zile, temniţele burgheze. Datorită acestei lupte pline de abnegaţie a eroicei clase muncitoare, regimul democrat popular a ajuns la putere, s-au creat condiţiile în care putem dezvolta toate posibilităţile noastre, cînd putem pune toată capacitatea noastră de muncă în slujba ţării şi a poporului. Cadrele tehnice urmînd exemplul luminos al clasei muncitoare trebuie să desfăşoare cu rîvnă munca organizatorică şi tehnico-ştiinţifică pentru înflorirea patriei noastre, pentru pace.

*
* *

Consiliul Central A.S.I.T. a aprobat în unanimitate activitatea pe anul 1957 şi planul de muncă pe anul 1958.

CROMATOGRAFIA GAZELOR (NOTA II)

ANALIZA UNUI AMESTEC DE ACETILENĂ, CLORURĂ DE VINIL ŞI AER
ANALIZA UNUI AMESTEC DE CLOR ŞI HIDROGEN

Ing. L. Esayan, ing. Marta Gherman, chim. V. Ştefan şi E. Istrate

Într-un articol apărut în „Revista de Chimie" nr. 7/1957, am expus principiile cromatografiei de gaze şi am descris aparatura realizată la Uzina ICECHIM. Metoda de lucru se baza pe cromatografia de adsorbţie, urmată de eluare, folosind ca detector celula de conductibilitate termică şi înregistrarea fotografică a curbelor. Amestecul cercetat era compus din hidrogen, metan şi acetilenă, iar ca adsorbant a fost întrebuinţat cărbunele activ.

În analizele care formează obiectul articolului de faţă, s-a trecut la cromatografia prin repartiţie gaz-lichid, prefecţionîndu-se — în acelaşi timp — şi sistemul de înregistrare fotografică. Ca fază staţionară s-a întrebuinţat dibutil-ftalatul pe suport de silicat de aluminiu, sau kieselgur. În cele ce urmează, se vor presupune cunoscute aparatura şi modul de lucru descrise în articolul citat şi se vor scoate în relief numai aspectele noi sau acelea care au rezultat din modificările aduse aparaturii iniţiale.

Prepararea fazei fixe

Suportul solid, format din bile de silicat de aluminiu, a fost măcinat şi cernut la o granulaţie de 0,4—0,5 mm şi apoi uscat la o lampă de infraroşu, timp de 2—3 ore. Impregnarea s-a făcut după răcirea în exicator, cu o soluţie de dibutil-ftalat în eter (cu concentraţia 1 g dibutil-ftalat la 6,7 cm^3 eter), în proporţie de 2,1 cm^3 soluţie de dibutil-ftalat la 1 g suport. Eterul a fost îndepărtat pe baia de apă, obţinîndu-se un suport cu granulaţia de mai sus, în aparenţă uscat, cu o concentraţie de 20,6% dibutil-ftalat.

Coloana cromatografică şi modul de introducere a probelor

Noua coloană este formată dintr-un tub de sticlă cu diametrul interior de 5 mm şi ca lungime de 1,60 m, formînd o serpentină de 15 spire, cu diametrul spirei de 5 cm şi pasul 2,5 cm. Capul coloanei este schiţat în fig. 1. El este prevăzut cu o lărgire în care este introdus dopul de cauciuc moale *b*, avînd scobitura *c* după cum se poate vedea în fig. 1.

Modificarea a fost făcută în legătură cu modul de introducere a probelor în coloană. Acestea sînt introduse prin injectare cu seringa. Probele de gaz sînt aspirate într-o seringă medicinală de 1 sau 5 cm^3, prin perforarea directă a conductei de cauciuc prin care circulă gazele de analizat şi sînt apoi introduse în coloană prin perforarea dopului de cauciuc *b*. Perforaţia se închide de la sine, etanş, un astfel de dop putînd fi utilizat pentru 200—300 de analize. Precizia seringii medicinale este sub precizia metodei, aşa încît foarte indicată pentru acest caz ar fi o seringă micrometrică, care să permită citirea volumului aspirat cu o precizie de 1%.

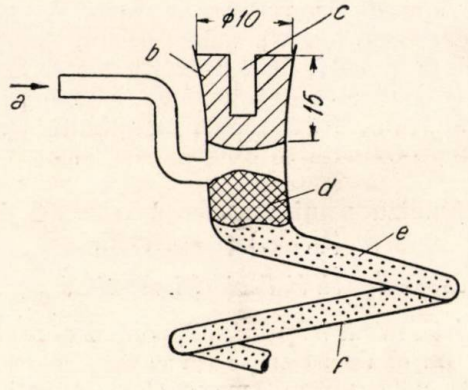


Fig. 1. Capul coloanei
a — intrarea eluantului; *b* — dop de cauciuc; *c* — locaş pe unde se introduce acul seringei; *d* — vată de sticlă; *e* — umplutura coloanei; *f* — serpentina

Înregistrarea fotografică

S-a construit un sistem asemănător cu cel de la polarograf. Hîrtia sensibilă se află înfăşurată pe un tambur, ce se roteşte în interiorul unui tambur fix. Tamburul fix posedă o fantă longitudinală-orizontală, foarte fină, pe care cade spotul luminos al unui galvanometru. Acest spot este format dintr-o linie luminoasă verticală, fină, care prin încrucişarea cu fanta tamburului lasă numai un punct luminos, a cărui deplasare — combinată cu rotaţia tamburului — impresionează hîrtia fotografică sub forma unei curbe care are axele timp-deviaţie. Rotaţia tamburului se efectuează cu o viteză liniară de 3 mm/min, rezultînd — la o rotaţie completă a tamburului — un clişeu de 27 cm lungime şi 11 cm lăţime, pe care încap 6—7 analize de clorură de vinil şi aproximativ tot atîtea analize de clor. Mersul analizei poate fi urmărit continuu pentru că o parte din fanta luminoasă este reflectată în sus de o oglindă şi proiectată pe o plăcuţă de vinidur, translucidă, gradată.

Pe această plăcuță, se poate urmări și nota deviația fantei, atît pentru control, cît și pentru stabilirea concentrației cînd se lucrează fără fotografiere.

Stabilirea debitului de eluare

Răcirea firului încălzit în celulă se poate face prin conductibilitate, prin convecție și prin radiație. Pentru ca dezechilibrul punții să fie caracteristic substanței respective, trebuie ca transmisia căldurii să se facă numai prin conductibilitate. La o celulă dată, această condiție este asigurată prin respectarea unui debit anumit de eluant. Cînd acest debit întrece o anumită valoare, căldura disipată de fir, în loc să fie transmisă numai prin conductibilitatea masei metalice a celulei, este luată și de gaze prin antrenare. Pentru stabilirea debitului maxim, s-a trecut prin coloană numai eluant la debite crescînde, pînă cînd galvanometrul a început să devieze de la poziția de zero. Acest debit s-a considerat ca un debit maxim pentru celula dată și este de 1,8—2 l/h azot. Se poate lucra și prin trecerea în celulă a unei părți din debitul total, însă modul acesta de lucru nu este reproductibil.

1. Analiza unui amestec de clorură de vinil (C. V.) și acetilenă

a) *Metoda citirii deviației maxime*

Se determină în prealabil, pentru componenții puri, timpii de apariție (în condițiile de lucru) și mai ales timpii maximelor. Acești timpi

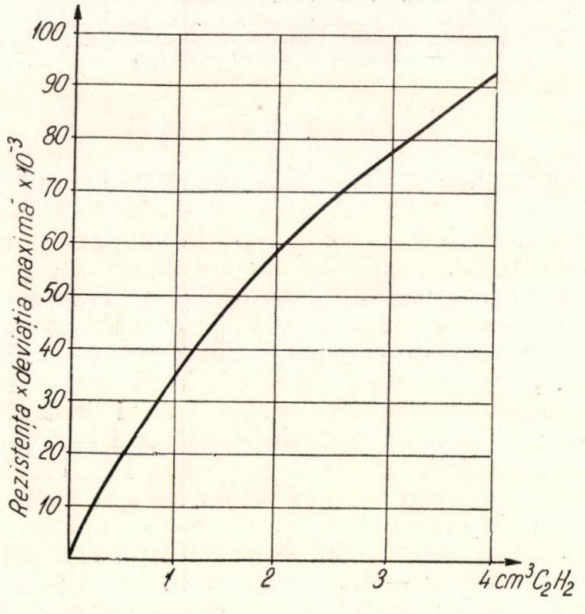


Fig. 2. Curbă de etalonare pentru acetilenă

caracterizează univoc substanțele respective. În cazul analizelor cantitative, se trasează cîte o curbă de etalonare pentru acetilenă și C. V. Pentru aceasta, se injectează 1, 2, 3 și 4 cm³ din fiecare gaz (primele trei se aduc la 4 cm³ prin adaus de aer) și se notează deviația maximă la galvanometru, alegînd, cu ajutorul rezistențelor legate în serie cu acesta, sensibilitatea convenabilă. În fig. 2 și 3, se dau curbele de etalonare pentru acetilenă (curbă neliniară)

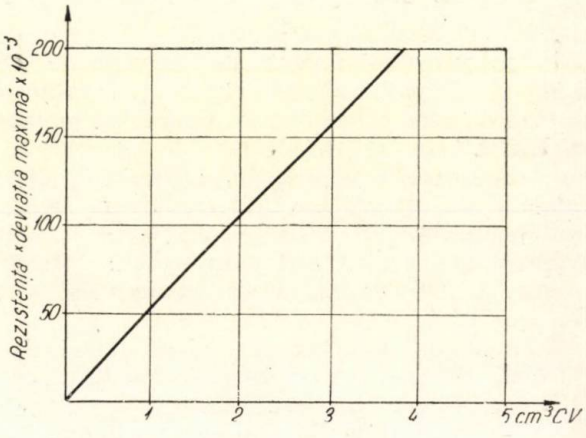


Fig. 3. Curbă de etalonare pentru clorura de vinil (C.V.)

și pentru C. V. (linie dreaptă). Trasarea unei curbe de etalonare durează, la acetilenă, circa 15 min, iar la C. V. circa 20 min.

Pentru cazul sintezei C. V., cînd se cereau detectate procente foarte mici de acetilenă, s-a trasat

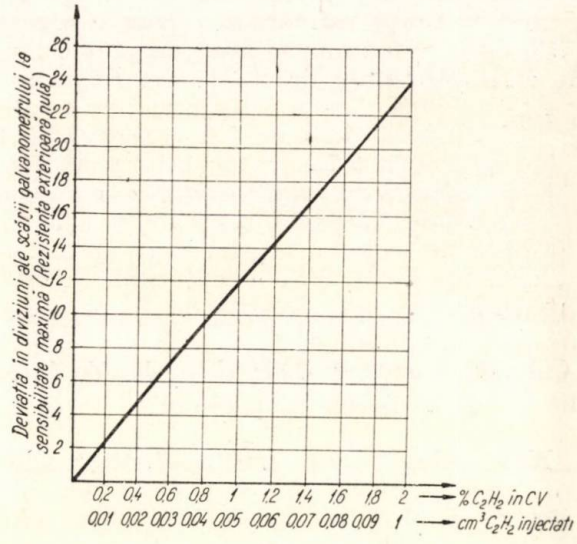


Fig. 4. Curbă de etalonare pentru acetilenă în C.V. (concentrații mici de acetilenă)

și curba din fig. 4, la care s-a coborît pînă la 0,5 % acetilenă în C. V. La concentrațiile acestea mici, și curba acetilenei devine o linie dreaptă. Aceste amestecuri nu s-au mai făcut în seringă,

ci într-o biuretă gradată, întrebuințînd ca lichid de închidere mercurul.

În acest fel, a fost urmărit în mod continuu mersul sintezei în problema obținerii C. V. prin adiția HCl gazos la C_2H_2 în strat fluidizat. Probele se luau cu ajutorul seringii, înțepînd tubul de cauciuc pentru evacuarea produselor de reacție și injectînd imediat în coloana cromatografică conținutul seringii. Rezultatul complet al analizei se obține în 5—6 min. În același timp, se pot observa și alte gaze prezente în probă; în cazul de față aer de la generatorul de HCl gazos. Se dă mai jos un exemplu de analiză, redat cifric în tabela 1.

Tabela 1

EXEMPLUL DE ANALIZĂ

Proba, 3 cm³	Componentul	Rezistența Ω	Timp aproximativ s	Maxim. (diviziuni)	Timp maxim s
Debit azot, 2 l/h; Temperatura coloanei, 83°C	1 (aer)	zero	48	11	67
	2 (C_2H_2)	zero	90	18	135
	3 (C.V.)	3 000	200	46	317

După curba de etalonare din fig. 4, acetilena prezentă în probă este egală cu 0,07 cm³. După curba de etalonare din fig. 3, produsului 46 × 3 000 îi corespunde un volum de 2,70 cm³ C. V. Deci proba de 3 cm³ este formată din:

— 2,70 cm³ C. V.;
— 0,07 cm³ C_2H_2;
— 0,23 cm³ aer.

Aerul a fost identificat printr-o injecție separată de aer; atît timpul de apariție cît și cel al maximului îl identifică univoc. De asemenea pentru curba de etalonare a aerului, se obține o linie dreaptă (este, de fapt, curba oxigenului), care verifică pe deplin volumul de 0,23 cm³, dedus mai sus prin diferență. Eroarea medie de analiză este în jur de 1%, la volumele cu care s-a lucrat (4, 3, 2 și 1 cm³). Ea a fost calculată în modul următor: fiecare punct al curbei de etalonare a fost determinat prin cîteva probe și s-a exprimat eroarea ca raportul dintre diferența maximă față de media valorilor, către valoarea medie. Natural că la curba din fig. 4, din cauza concentrațiilor mici, eroarea relativă este mai mare.

Atît curbele de etalonare, cît și amestecurile de probă au fost trasate cu probe luate în seringă. Seringa întrebuințată este o seringă medicinală de 5 cm³. Eroarea absolută la măsurarea volumelor injectate este de circa 0,05 cm³, ceea ce dă, la probele de 1 cm³, o eroare relativă de măsurare a volumului probei, de 5%. Dacă însă se iau probe de volume în așa fel alese încît pistonul să fie oprit în dreptul unei diviziuni trasate pe cilindrul seringii, atunci se poate aprecia și 0,01 cm³, ceea ce dă o eroare de 1% la probele de 1 cm³ și de 0,2% la cele de 5 cm³. O microseringă cu un volum total de 1 cm³, împărțită în 100 de părți, rezolvă în mod mai simplu problema.

b) *Metoda înregistrării fotografice*

La injectarea probei, se produce o perturbație care provoacă o deviație bruscă și de scurtă durată a spotului luminos, marcînd pe clișeu o linie sau o întrerupere. Acest semn este foarte prețios și arată momentul introducerii probei.

S-a lucrat în felul următor: s-au injectat 4, 3, 2 și 1 cm³ de C_2H_2. Acetilena deviază spre dreapta. Rezultă curba de etalonare a aceti-

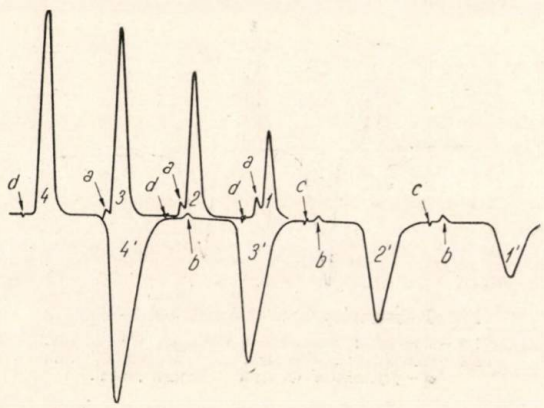


Fig. 5. Curbe de etalonare înregistrate fotografic 4, 3, 2, 1 — curbe pentru 4, 3, 2, 1 cm³ C_2H_2; 4', 3', 2', 1' — curbe pentru 4, 3, 2, 1 cm³ C.V.; *a* — vîrfurile corespunzătoare aerului în amestec cu C_2H_2; *b* — vîrfurile corespunzătoare aerului în amestec cu C.V.; *c* — perturbația datorită injectării probelor de C.V.; *d* — perturbația datorită injectării probelor de C_2H_2.

lenei. Curbele corecte sînt cele la care s-a adus volumul total la 4 cm³ prin completarea cu aer. Se observă în fig. 5 vîrfurile mici corespunzătoare aerului, care cresc proporțional cu cantitatea de aer. S-a adus apoi tamburul în poziția inițială, rotind din afară axul său și s-au injectat 4, 3, 2 și 1 cm³ de C. V. (aducînd probele la un volum total de 4 cm³). C. V. deviază spre stînga.

Curbele de etalonare a C. V. arată o liniaritate perfectă a vîrfurilor, astfel cum a reieșit și din etalonările trasate cu datele obținute prin metoda citirii deviației maxime (fig. 3). Curbele de etalonare a C. V. servesc pentru toate analizele în care se lucrează cu același debit de eluant și cu aceeași temperatură a coloanei. Ele s-au reprodus întocmai la verificările efectuate. Se observă, de asemenea, reproductibilitatea timpilor de apariție și a celor ai maximelor, cît și proporționalitatea suprafețelor cu cantitatea. Bazele triunghiurilor fiind egale, rezultă la C. V. semibaze egale (segmentul cuprins între ramurile curbei, trasat la jumătatea înălțimii maxime și paralel cu baza). În fig. 6, sînt redate rezultatele analizei unui amestec C_2H_2 și C. V.

Analiza I: 1 cm³ C_2H_2 + 3 cm³ C. V.

Analiza II: 2 cm³ C_2H_2 + 2 cm³ C. V.

Se observă reproductibilitatea analizelor în ceea ce privește timpii maximelor și concentrația. Cît despre erorile cantitative, ele sînt — față de curbele de etalonare — de 1%, la curba corespunzătoare la 2 cm³ C_2H_2 din analiza II și de 1,2% la curba corespunzătoare la 2 cm³ C.V. la analiza I, cînd se ia ca mod de calcul suprafața de sub curbă. Aceste erori sînt datorite, după cum s-a arătat anterior, impreciziei seringii.

Pentru a vedea dacă se poate asimila C_2H_2 cu C.V. din punctul de vedere al conductibilității termice față de H_2, s-a încercat și eluarea

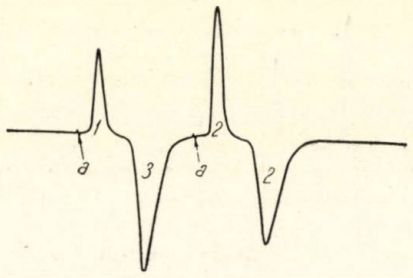


Fig. 6. Cromatogramă înregistrată fotografic
1,3 — analiza I: amestec de 1 cm³ C_2H_2 + 3 cm³ C.V.
2,2 — analiza II: amestec de 2 cm³ C_2H_2 +2 cm³ C.V.;
a — perturbația datorită injectării probei.

cu hidrogen. Există unele cazuri, în care substanțele organice au conductibilități care diferă între ele relativ atît de puțin față de conductibilitatea hidrogenului, încît deviația este o funcție numai de concentrație și nu și de conductibilitatea termică. În acest caz, curbele de etalonare s-ar reduce la o curbă unică, trasată pentru una dintre substanțe, suprafețele de sub curbă fiind proporționale cu concentrația. Prin eluarea cu hidrogen, s-au obținut într-adevăr pentru C_2H_2 și C. V. deviații de același ordin de mărime la aceeași sensibilitate, însă totuși destul de deosebite pentru a nu putea constitui o bază de lucru.

2. Analiza unui amestec de clor și hidrogen

Problema a fost cercetată avîndu-se în vedere importanța ei la obținerea clorului prin electroliză. S-a propus analizarea unui amestec sintetic de clor și hidrogen, cu un conținut de 0,5—5% H_2. Încercările efectuate pe coloana de adsorbție nu au dus la un rezultat acceptabil: pe o coloană de silicagel de circa 1,50 m, la 25°C și la 83°C, hidrogenul și clorul nu sînt separați satisfăcător. Coloana cu cărbune activ reține clorul un timp prea îndelungat la temperaturi de lucru sub 100°C. În consecință, s-a încercat coloana de absorbție cu dibutil-ftalat. Rezultatele obținute au arătat că această fază fixă se pretează foarte bine la separarea amestecului, cu condiția de a se injecta la început o cantitate oarecare de clor, care se combină — probabil — cu dibutil-ftalatul, transformîndu-l într-un nou absorbant lichid, în care clorul este absorbit în mod fizic. Coloana fiind de sticlă, mersul clorului prin ea este perfect vizibil.

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

— COLOANA CU DIBUTIL-FTALAT
— ELUANT N_2, debit 1,8 l/h
— TEMPERATURA COLOANEI, 83°C

Gazul	Volumul probei cm³	Rezistența Ω	Timp de apariție min + s	Timpul maximului min + s	Timpul de dispariție min + s	Deviația maximă (diviziuni)
Clor	5	4 500	3'14"	4'48"	7'14"	—40
Clor	5	4 500	3'18"	4'36"	7'20"	—41
Clor	5	4 500	3'27"	4'38"	7'25"	—40,5
Hidrogen	0,025	4 500	0'46"	1'	2'15"	+6
Hidrgen	0,025	1 000	0'47"	1'02"	2'30"	+23
Hidrogen	0,25	4 000	0'47"	1'	2'45"	+56
Hidrogen	1	20 000	0'46"	1'01"	—	+37
Amestec:	0,1	4 000	0'49"	1'04"	2'48"	+25
$H_2 + Cl_2$	4,9	4 500	3'27"	4'42"	—	—40,

Sensibilitatea determinării a 0,025 cm³ de hidrogen mai poate fi mărită de zece ori, avînd în vedere că la 0,025 cm³ de hidrogen (ceea ce reprezintă 0,5% hidrogen în 5 cm³ clor) s-a obținut o deviație de 23 de diviziuni cu rezistența de 1 000 Ω în serie cu galvanometrul. Aceasta înseamnă că, lucrînd la sensibilitatea maximă a aparatului, s-ar obține o deviație de zece ori mai mare, adică 230 diviziuni, ceea ce excede de trei ori scara aparatului, galvanometrul avînd scara pînă la 80 de diviziuni (rezistența internă a galvanometrului este de 100 Ω).

Sensibilitatea mare a metodei față de hidrogen se explică prin faptul că detectarea se face cu ajutorul unui parametru (conductibilitate termică), care deosebește hidrogenul foarte mult de celelalte gaze.

O problemă care rămîne să fie rezolvată constă în găsirea unei unsori pentru pistonul seringii, care să nu fie atacată de clor. Dacă seringa este de calitate bună, cu pistonul bine păsuit, se poate lucra și fără unsoare.

La reușita analizelor de clorură de vinil a contribuit și tov. ing. St. Izbășoiu.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL METODELOR DE PREPARARE A BENZIDINEI PE CALE ELECTROCHIMICĂ

Prof. dr. I. Atanasiu și ing. Gh. Dumitru

Prepararea electrolitică a benzidinei a făcut obiectul a numeroase cercetări și patente [1—28], deoarece metodele electrochimice sînt mai simple, iar — la un preț nu prea ridicat al energiei electrice — ele pot fi și mai economice, deoarece nu consumă zinc și hidroxid de sodiu.

C. Haussermann [14] este primul care a obținut benzidina pe cale electrolitică, prin reducerea nitrobenzenului în soluții alcoolice de NaOH.

După Haber [8], mecanismul și schema produșilor de reducere [4] sînt aceleași ca și în reducerea chimică [16]. În procesul de reducere a nitrobenzenului pînă la hidrazobenzen, se disting două faze : reducerea nitrobenzenului pînă la azoxibenzen și reducerea acestuia la hidrazobenzen. Faza I de reducere necesită mediu alcalin — ionii OH^- catalizînd reacția de formare a azoxibenzenului—și catozi cu supratensiune joasă (Pt, Ni, Fe), pentru a nu permite reducerea mai departe a fenilhidroxilaminei. Faza a doua poate fi făcută atît în mediu acid, cît și în mediu bazic.

Dificultățile întîmpinate la reducerea nitrobenzenului sînt : insolubilitatea sa în electroliți apoși, depolarizarea slabă a azobenzenului și aderarea produșilor intermediari și finali ai reducerii la catozi.

Procedeele cunoscute se pot clasifica în două grupe : *a*) procedee cu diafragmă și *b*) procedee fără diafragmă.

a) Procedeele cu diafragmă, cunoscute pînă acum, lucrează, fie cu ambele faze de reducere în mediu alcalin, fie cu a doua fază în soluție acidă, fie cu ambele faze în soluții alcaline de xilensulfonat de sodiu [31]. În aceste procedee se utilizează, ca solvenți pentru nitrobenzen și produșii de reducere, alcool [14], [15], [22], alcool și acetat de sodiu [23], alcool și KOH în loc de NaOH [22].

În alte metode, reducerea s-a efectuat în emulsie alcalină cu solvent nemiscibil cu electrolitul în prima sau a doua fază de reducere [28], fără solvent sub adaos de PbO, SnO, ZnO [26], fără solvent și cu exces de curent pînă la 200 % [28] și, în sfîrșit, fără solvent și fără exces de curent, însă în condiții în care are loc formarea eutecticului azoxi-hidrazobenzen [29].

Procedeele cu a doua fază de reducere în mediu acid folosesc soluții formate dintr-un amestec de apă, alcool și acid [24], emulsii de apă-acid [25], cu adaos de $SnCl_2$ sau cu adaos de săruri de Ti, Cr, V [32].

b) Procedeele fără diafragmă folosesc sau densitate anodică de curent foarte ridicată [27], sau diferența de greutate specifică dintre electrolit și soluția de RNO_2 în diclornaftalină [30]. Reducerea nitrobenzenului s-a mai făcut și cu amalgamul obținut la electroliza soluțiilor de NaCl [13], [33], [34].

Procedeele fără diafragmă prezintă dezavantajul de a nu separa complet anolitul de catolit, cauzînd oxidarea produșilor intermediari și finali de reducere și de a folosi soluții concentrate de NaOH, temperaturi mari și solvenți organici scumpi (diclornaftalina). Dintre procedeele cu diafragmă, cele bazice sînt preferate celor acide, deoarece folosesc aparatură simplă și puțin costisitoare. Pe lîngă aceasta în procedeele acide se formează mai multă difenilină decît de obicei, iar sulfatul de benzidină apărut înglobează produși intermediari, împiedicînd reducerea lor.

Procedeele care folosesc solvenți organici prezintă și ele anumite dezavantaje, prin faptul că aceștia sînt scumpi, sînt ușor volatili, inflamabili, favorizînd, totodată, formarea azobenzenului greu de redus.

Dezavantajul emulsiilor alcaline constă în depunerea pe catozi a produșilor intermediari și finali. Așadar, nici unul dintre procedeele amintite nu rezolvă complet problema obținerii electrolitice a benzidinei.

În tabela 1, se dau condițiile de lucru ale unora dintre procedeele cu diafragmă în mediu alcalin.

Partea experimentală

În lucrarea de față, s-a urmărit obținerea unor rezultate satisfăcătoare, prin metode fără solvent, sau folosind solventul numai la extracție utilizînd catod rotativ și curățirea catozilor la sfîrșitul electrolizei.

S-a lucrat cu celule, cu și fără diafragmă, în emulsii alcaline cu adaos de PbO în faza I-a de reducere, cu și fără solvent în faza a II-a (petrol lampant), folosind solventul numai la extracție.

Pentru a mări randamentul reducerii printr-un contact mai intim între azoxibenzen și catod, a face posibilă aplicarea unor densități mai ridicate de curent, a reduce la minimum cantitatea de hidrazobenzen aderat de catozi

Tabela 1

COMPOZIȚIA ELECTROLIȚILOR ȘI CONDIȚIILE DE LUCRU PENTRU OBȚINEREA ELECTROLITICĂ A BENZIDINEI

Nr. crt.	Autorul	Catolit	Solvent	Depozit de curent A/dm²	Temperatura °C	Randament de curent %
1	E. Straub [22]	KOH	alcool	17—18	60—80	85—90
2	K. Elbs [15]	CH_3COONa	alcool	10—16	fierbere	85
3	Farbenfabriken von Fr. Bauer Co [26]	NaOH PbO SnO ZnO	—	12		
4	Fr. Darmstädter [28]	NaOH emulsie	C_6H_6 solvent nafta	2—4		
5	Fr. Darmstädter [28]	NaOH	—	2—3	90	
6	O. Dieffenbach [29]	NaOH	—	2—4	60—80	
7	G. Poma, G. Pellegrini [33]	reducerea cu amalgam de sodiu				
8	R. H. Mc Kee [31]	NaOH xilensulfonat de sodiu				
9	B. B. Dey, T. R. Giovindachari, S. C. Rajagopalan [35]	NaOH emulsie				

și a permite obținerea unei bune agitări cu o turație mult mai mică, s-a folosit un catod rotativ din plasă de fier.

În vederea curățirii catozilor de hidrazobenzenul aderat, care ar mări tensiunea la borne la electroliza următoare, s-au încercat mai mulți solvenți, ca benzenul, toluenul, alcoolul, acetona, eterul și petrolul lampant, dintre care nici unul nu a dat rezultate satisfăcătoare.

Prin introducerea catodului în nitrobenzen însă, curățirea se face imediat. Nitrobenzenul, astfel impurificat cu azoxi-azo- și hidrazo-benzen, se supune la electroliză. Așadar nitrobenzenul se dovedește a fi cel mai bun solvent pentru produșii aderați de catod și, în același timp, este și economic, deoarece este chiar materia primă folosită la electroliză.

S-a urmărit randamentul de curent în funcție de temperatură, de concentrația catolitului, de densitatea de curent, de raportul catolit nitrobenzen etc.

Metoda cu diafragmă

Schema aparaturii utilizate este o schemă obișnuită de electroliză. Anodul este o cuvă de fier de 2,6 l. Diafragma este din porțelan poros de 2—3 mm grosime, 60 mm ⌀, 180 mm înălțime și formează spațiul catodic.

Agitatorul este o plasă cilindrică de fier care servește drept catod, de 40 mm ⌀, înălțimea 80 mm. Contactul electric la catod este astfel mobil.

Spațiul catodic este astupat cu un dop de cauciuc, în care sînt orificiile pentru agitator și refrigerent ascendent necesar condensării vaporilor de $C_6H_5NO_2$. În ambele spații, anodic și catodic, se află ca electrolit soluții de NaOH de concentrațiile indicate în tabele.

Modul de lucru. După ce aparatura s-a adus în stare de funcțiune, anolitul și catolitul se introduc în spațiile respective, în așa fel încît anolitul să fie totdeauna la un nivel mai înalt decît catolitul, pentru a preveni astfel difuzia spre anod a substanței de redus. Se adaugă, apoi, în spațiul catodic cantitatea strict măsurată de nitrobenzen.

Faza I-a fost delimitată de faza a II-a, calculîndu-se teoretic numărul de Ah necesari reducerii cantității luate în lucru de nitrobenzen, pînă la azoxibenzen, socotind că — în această fază — randamentul de curent și de substanță sînt de 100%, ceea ce este adevărat datorită depolarizării ridicate a nitrobenzenului și derivaților intermediari pînă la azoxibenzen. După trecerea numărului de Ah necesari pentru faza I, în care timp s-au făcut determinările pentru această fază prin varierea diverșilor factori indicați în tabele, s-a continuat reducerea azoxibenzenului la hidrazobenzen (faza a II-a), făcîndu-se, de asemenea, determinări și pentru această fază. La sfîrșit, după ce s-a făcut transpoziția la benzidină, s-au determinat randamentul de substanță și randamentul de curent.

În experiențele în care nu sînt delimitate cele două faze, determinările se referă la întreg procesul de reducere.

S-au făcut experiențe folosind în faza a II-a drept solvent, petrol lampant.

După determinarea condițiilor optime, s-a făcut reducerea și fără solvent, folosind petrolul lampant numai la extracție. Rezultatele sînt concordante pentru ambele moduri de lucru.

Reducerea în emulsie apoasă, cu petrol lampant ca mediu de solvire și PbO în faza a II-a

1. Variația randamentului în funcție de densitatea de curent.

S-au menținut constante:

- cantitatea de $C_6H_5NO_2$: 10 cm³;
- concentrația anolitului: 120 g/l NaOH;
- concentrația catolitului: 30 g/l NaOH;
- volumul catolitului: 350 cm³;
- raportul catolit/nitrobenzen: 35/1;
- turația agitatorului: 160 rot/min;
- suprafața catodică: 1 dm²;
- PbO: 10 g;
- catodul: plasă de fier;
- temperatura: 70°C;
- randamentul de curent: 90%.

Variația randamentului de substanță în funcție de densitatea de curent este dată în tabela 2.

Din tabelă se vede că densitatea optimă de curent pentru întreg procesul de reducere este de 2,5 A/dm². La densități mai mari de curent,

Tabela 2

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE SUBSTANȚĂ ÎN FUNCȚIE DE DENSITATEA DE CURENT

Nr. crt.	Densitatea de curent A/dm²	Randamentul de substanță %
1	2	83,5
2	2,5	83,5
3	3	81
4	5	70

randamentele scad din cauza degajării H_2 în faza a II-a de reducere. În faza I nu se observă degajări de H_2, nici chiar la densități mai ridicate de curent.

2. Variația randamentului în funcție de temperatură.

Se mențin constante valorile de la pct. 1, exceptînd temperatura și lucrînd cu o densitate de curent de 2,5 A/dm². Rezultatele sînt arătate în tabela 3.

Tabela 3

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE SUBSTANȚĂ ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ

Nr. crt.	Temperatura °C	Randamentul de substanță %
1	40	50
2	50	67
3	60	78
4	70	83
5	80	83,5
6	90	80

Pentru reducerea ușoară a azoxibenzenului prin fluidizarea lui este necesară o temperatură de 70—80°C maximum, peste această temperatură formîndu-se azobenzen, care se reduce greu, ducînd, deci, la randamente mai mici. Afară de aceasta, cu ridicarea temperaturii scade și supratensiunea H_2 ceea ce, de asemenea, are ca efect scăderea randamentului.

3. Variația tensiunii la borne în funcție de temperatură în faza I.

S-au menținut constante condițiile anterioare, densitatea de curent fiind 2,5 A/dm². Rezultatele sînt date în tabela 4.

Tabela 4

VARIAȚIA TENSIUNII LA BORNE ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ ÎN FAZA I

Nr. crt.	Temperatura în faza I °C	Tensiunea la borne în faza I V
1	40	2,5
2	50	2,3
3	60	2,18
4	70	2,2
5	80	2,6

Valorile indicate în tabelă reprezintă valorile minime.

Se observă din tabelă că temperatura convenabilă în faza I este de 60—70°C întrucît o temperatură mai mică dezavantajează emulsionarea și difuzia la catod, iar o temperatură mai mare provoacă o scădere a supratensiunii hidrogenului.

4. Influența raportului volum catolit/volum nitrobenzen asupra procesului de depolarizare catodică în faza I.

S-au menținut constante condițiile anterioare, temperatura de 50°C și densitatea de curent 2,5 A/dm². Rezultatele sînt arătate în tabela 5.

Tabela 5

VARIAȚIA TENSIUNII LA BORNE ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL VOLUM CATOLIT/VOLUM $C_6H_5NO_2$

Nr. crt.	Raport catolit/nitrobenzen cm³/cm³	Tensiunea la borne în faza I V
1	3,5/1	3,3
2	4/1	2,0
3	5/1	2,05
4	7/1	2,09
5	9/1	2,12
6	12/1	2,15
7	35/1	2,35

Valorile indicate în tabelă sînt valori medii. Se observă din tabelă că raportul optim catolit/nitrobenzen este de 4/1—5/1; un raport mai mic înseamnă o sărăcire prea mare în depolarizant, iar un raport mai mare dezavantajează conductibilitatea electrolitului.

5. Variația tensiunii la borne în funcție de densitatea de curent în faza I.

S-au menținut constante condițiile anterioare, temperatura 50°C și raportul catolit/$C_6H_5NO_2$ 35/1. Rezultatele sînt date în tabela 6.

Tabela 6

VARIAȚIA TENSIUNII LA BORNE ÎN FUNCȚIE DE DENSITATEA DE CURENT ÎN FAZA I

Nr. crt.	Densitatea de curent A/dm²	Tensiunea la borne V
1	2,5	2,3—2,4
2	3	2,5
3	4	2,505
4	6	2,51
5	8	2,515
6	10	2,52
7	12	2,65

În tabelă sînt indicate tensiunile medii în faza I.

Rezultă din tabela 6 că în faza I se pot utiliza densități de curent pînă la maximum 10 A/dm²; bineînțeles însă că în faza II-a densitatea de curent trebuie să fie redusă la cea de 2,5 A/dm², găsită optimă pentru întreg procesul de reducere și specificată în tabela 2.

Densitatea de maximum 10 A/dm² în faza I este posibilă datorită atît bunei depolarizări a nitro- şi nitrozobenzenului, cît şi a catodului rotativ, care realizează un contact foarte bun între catod şi depolarizant printr-o emulsie perfectă. În tot timpul aplicării densităţii de 10 A/dm², nu s-a observat degajare de H_2 la catod în faza I.

6. Variaţia randamentului de substanţă în funcţie de concentraţia iniţială a catolitului.

S-au menţinut constante :

— concentraţia anolitului : 120 g/l ;
— densitatea de curent : 2,5 A/dm² ;
— raport catolit/RNO_2 : 4/l ;
— temperatura : 70°C ;
— turaţia agitatorului : 160 rot/min ;
— randament de curent : 100%.

Rezultatele sînt arătate în tabela 7.

Tabela 7

VARIAŢIA RANDAMENTULUI DE SUBSTANŢĂ ÎN FUNCŢIE DE CONCENTRAŢIA CATOLITULUI

Nr. crt.	Concentraţia catolitului % NaOH	Randamentul de substanţă %
1	2	76
2	3	80
3	4	79
4	5	75
5	6	70

O concentraţie mai mică de NaOH micşorează conductibilitatea electrolitului şi reduce viteza reacţiei de formare a azoxibenzenului, care este catalizată chimic de ionii OH^-.

O concentraţie mai mare de NaOH favorizează formarea azobenzenului, rău depolarizant, care duce la scăderea randamentului.

Concentraţia optimă de NaOH este de 3%.

7. Variaţia randamentului de substanţă în funcţie de agitarea catodului rotativ.

S-au menţinut constante :

— PbO : 10 g/l ;
— concentraţia anolitului : 120 g/l ;
— concentraţia catolitului : 3% ;
— raport catolit/RNO_2 : 4/l ;
— densitatea de curent : 2,5 A/dm² ;
— temperatura : 70°C ;
— randamentul de curent : 92%.

Rezultatele sînt date în tabela 8.

În toate determinările, randamentele de substanţă sînt calculate faţă de produsul brut.

Condiţiile optime de reducere sînt prezentate în tabela 9.

Tensiunea la borne a fost în faza I-a de 2—2,5 V şi în faza a II-a de 3,3 V. În faza a II-a s-a adăugat 10 g PbO. Adaosul de petrol lampant s-a făcut după atingerea treptei azoxibenzen.

S-a efectuat, de asemenea, reducerea în emulsie alcalină apoasă şi fără petrol lampant în faza a II-a, acesta adăugîndu-se numai la sfîrşitul electrolizei, pentru extracţie. S-a lucrat în condiţiile indicate în tabela 9 şi s-au obţinut rezultate asemănătoare acelora indicate în această tabelă.

Determinările prin metoda fără diafragmă nu au dat rezultate satisfăcătoare.

Tabela 8

VARIAŢIA RANDAMENTULUI DE SUBSTANŢA ÎN FUNCŢIE DE TURAŢIE

Nr. crt.	Turaţia rot/min	Randamentul de substanţă %
1	130	70
2	140	80
3	160	86
4	180	86—89,5
5	200	88—91

Concluzii

I. Avantajele folosirii catodului rotativ la reducerea nitrobenzenului sînt următoarele :

1) permite efectuarea reducerii electrochimice a nitrobenzenului în simplă emulsie alcalină, fără folosirea solvenţilor organici, ceea ce simplifică procedeul de reducere, deoarece solvenţii organici sînt scumpi şi greu de mînuit ;

2) permite aplicarea, în faza I, a unei densităţi de curent de maximum 10 A/dm², în faza II reducîndu-se la 2,5 A/dm², ceea ce duce la mărirea cu aproximativ de două ori a capacităţii de producţie a unei instalaţii de electroliză ;

3) oferă posibilitatea obţinerii unui randament ridicat de energie, prin depolarizarea ridicată pe care o produce (tensiunea la borne obţinută fiind 2,5—3,3 V) ;

4) randamentul de substanţă ajunge la 88—90% produs brut, la un randament de curent destul de bun (92%) ;

5) se obţin rezultate satisfăcătoare la turaţii mici, ceea ce înseamnă consum redus de energie electrică.

Tabela 9

CONDIŢIILE OPTIME DE REDUCERE ELECTROLITICĂ A NITROBENZENULUI, LA HIDRAZOBENZEN, CU CATOD ROTATIV ŞI PETROL LAMPANT CA SOLVENT ÎN FAZA A II-a

RNO_2 cm³	Concentraţia anolit g/l	Concentraţia catolit %	Temperatura °C faza I	Temperatura °C faza II	Densitatea de *curent* faza I A/dm²	Densitatea de *curent* faza II A/dm²	Raport catolit/RNO_2 cm³/cm³	Randament de substanţă %	Randament de curent %	Turaţia
40	120	3	70	70	10	2,5	4/1	88	92	200

II. Folosirea petrolului lampant numai pentru extracție, prezintă avantajele următoare :

1) permite extracția ușoară a produșilor de reducere, ce urmează a se supune transpoziției ;

2) azoxibenzenul și azobenzenul nereduși se acumulează în petrolul lampant și, la o suficientă îmbogățire, se poate supune la electroliză, ca solvent în faza a II-a, astfel încît toată materia primă se recuperează ;

3) este ieftin și se poate recicla.

III. Folosirea nitrobenzenului la curățirea catozilor este avantajoasă din următoarele motive :

1) nitrobenzenul se dovedește a fi un foarte bun solvent pentru hidrazo-, azo- și azoxibenzen ; curățirea catozilor se face instantaneu, la simpla introducere în nitrobenzen ;

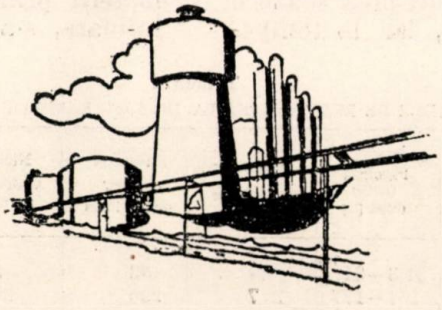
2) prin aceasta se prezintă o soluție de rezolvare favorabilă a dificultăților întîmpinate pînă acum la reducerea în emulsie alcalină, din cauza aderenței hidrazobenzenului de catozi ;

3) nitrobenzenul folosit la curățirea catozilor servește apoi ca materie primă, el negrefînd cu nimic prețul de cost al reducerii.

IV. Concluziile optime de reducere sînt următoarele : concentrația anolitului 120 g/l NaOH, concentrația catolitului 3% NaOH ; temperatura în faza I 70°C, temperatura în faza a II-a 70°C ; densitatea de curent în faza I 10 A/dm², densitatea de curent în faza a II-a 2,5 A/dm² ; raportul catolit/RNO_2 4/1 5/1 ; randament de substanță 88%, la un randament de curent de 92% și la o turație de 200 rot/min ; în faza a II-a, se adaugă PbO. Toate acestea fac ca reducerea nitrobenzenului în simplă emulsie alcalină, fără solvent, să devină practic posibilă și avantajoasă.

Bibliografie

1. Engelhardt V., *Handbuch der technischen Elektrochemie*, Band II, Teil II, pag. 268—291, 290 Leipzig, 1933.
2. Zinin N., *Journ. Priklad. Him.*, 36, 93, 1945.
3. Winslow N. M., *Trans. Elektrochem. Soc.*, 88, 81, 1945 ; D. P. 109651.
4. Müller Fr., *Methoden der Organischen Chemie*, Elektrokemische Reaktionen, vol. IV, Berlin, 1954.
5. Swann S., *Ele trolytic Reactions in A. Weissberger* : Technique of organic chemistry, vol. II, pag. 167, 1948.
6. Swann S., *Trans. Elektrochem. Soc.*, 92, 427, 1947. Journ. Elektrochem. Soc. 99, 461, 1952.
7. * * *, *U.S.P.* 1 405 732 ; 1 633 123 ; 1 718 373.
8. Haber F., *Z. Elektrochem.*, 4, 506, 1898.
9. Teichmann G., *Z. angew. Chem.*, 6, 67.
10. * * *, *Bios Final Report* 986.
11. Fierz David H. E., *Grundlegende Operationen der Farbenchemie* pag. 120—121, 1947.
12. Luasievici V. O., *Usp. Him.* 6, 692, 1948.
13. Kellner C., D. P. 94 736.
14. Haussermann C., *Chem. Ztg.* 129, 1893.
15. Elbs K., *Chem Ztg*, 209, 1893.
16. Bamberger E., *Berichte*, 31, 1500, 1898, 33, 721, 1900.
17. Löb W., *Z. Elektrochem.*, 1899, 4, 436.
18. Kopp O. și Elbs K., *Zt. Elektrochem* 5, 108, 1899.
19. Löb W., *Z. Elektrochem.*, 7, 320, 333, 1901.
20. Swann S., *Trans. Electrochem.* Soc., 69, 287, 1936 ; și 77,459, 1940 ; 88, 106, 1945.
21. Fichter F., *Organische Elektrochemie*, 174—175, 1942.
22. Straub E., D. P., 79 731.
23. * * * , Anilin Öl Fabrik. A. Wulfing, D. P. 100 233 ; 100 234.
24. * * *, Chem. Fabrik Weiler-Teer Meer, D. P. 116 871.
25. Löb W., D. P. 116 467 ; 122 046.
26. * * *, Farbenfabriken Fr. Bayer Co, D. P. 121 899 ; 121 900.
27. * * * ,Farbwerke Meister Lucius Bruning D. P. 141 535 ; 168 273 ; 172 654.
28. Darmstädter Fr., D. P. 181 116 ; 189 312
29. Dieffenbach O., Moldenhauer V. D. P. 264 013.
30. * * *, *Gesellschaft für chemische Ind.* D.P. 297 019.
31. Mc Kee R. H., Gerapostolu B. C., *Trans. Electrochem. Soc.* 68 349, 1935.
32. Thatcher C. J., A. P. 1 544 357.
33. Poma G., Pellegrini G., D. P. 410 180.
34. Poma G., Pellegrini G., *Giorn. chimica ind. appli.*, 3, 409, 1921.
35. Dey B. B., Govindachari T. R., Rajacoplan S. C., *Journ. Sci. Ind. Research (India)*, 4, 559, 1946.
36. Haber F., *Z. phys. Chem.* Bd, XXXII, pag. 271.
37. Müller R., *Allgemeine u. technische Elektrochemie nichtmetallischer Stoffe*, 129, 1937.
38. Swann S., *Journ. Electrochem. Soc.* 99, 460, 1952.



SCURGERILE DE CURENT ŞI ELIMINAREA LOR LA RAFINAREA ELECTROLITICĂ A CUPRULUI

Conf. ing. Gh. Hagymaş şi ing. Gh. Platthi
Candidat în ştiinţe tehnice

RAFINAREA electrolitică a cuprului face parte din categoria industriilor electrochimice care necesită energie electrică relativ puţină. Datorită randamentelor ridicate de curent şi tensiunii scăzute de la borne, instalaţiile bine întreţinute se caracterizează prin consumuri de energie de 280—330 kWh/t de cupru electrolitic. Asemenea consumuri de energie rezultă la instalaţiile care rafinează anozi cu nu mai puţin de 99,5—99,6% cupru, la o supraveghere sistematică a procesului de producţie, în vederea respectării condiţiilor optime de electroliză, a evitării scurgerilor de curent, a impurificării contactelor etc. În cazul supravegherii insuficiente a procesului de producţie pot rezulta consumuri ridicate de energie electrică, cum şi scăderea productivităţii instalaţiei.

În lucrarea de faţă, s-a urmărit verificarea unei instalaţii din ţară de rafinare electrolitică a cuprului, în scopul stabilirii posibilităţilor de mărire a randamentului de curent al instalaţiei, mai ales prin reducerea scurgerilor de curent existente. În acest caz, prezenta interes, în primul rînd, verificarea condiţiilor de electroliză adoptate la instalaţia respectivă şi, apoi, precizarea proporţiilor de scurgeri de curent ale instalaţiei. În privinţa condiţiilor optime de electroliză, literatura de specialitate [1,2,3,4] reproduce date unanim acceptate. Pentru mărirea conductibilităţii electrolitului se recomandă folosirea electroliţilor cu conţinut cît mai ridicat de acid sulfuric, în dauna concentraţiei sulfatului de cupru. Se recomandă, de asemenea, aplicarea densităţilor de curent medii, deoarece atît densităţile de curent scăzute, cît şi cele ridicate, provoacă micşorarea randamentelor de curent.

Temperatura electrolitului trebuie să fie moderată, întrucît la temperaturi prea scăzute creşte rezistenţa electrolitului, iar la temperaturi prea ridicate se accelerează redizolvarea electrozilor. Nu se lucrează la temperaturi de peste 60°C, deasupra cărora pierderile prin evaporare devin prea mari.

Pentru comparaţie, reproducem în tabela 1 parametrii principali ai cîtorva rafinării de cupru [1].

După cum se vede în tabela 1, instalaţia studiată se caracterizează prin randamente de curent scăzute şi prin utilizarea unor electroliţi de compoziţie variabilă şi cu temperatura scăzută.

În acelaşi timp, merită a fi menţionat în mod deosebit că anozii utilizaţi în prezent la instalaţia studiată nu sînt corespunzători din punctul de vedere al calităţilor fizice şi chimice pe care le au. Afinarea termică a cuprului destinat rafinării electrolitice ar trebui condusă pînă la obţinerea unui metal cu cel puţin 99,5 % cupru, în timp ce la instalaţie se folosesc anozi cu 97—98% cupru. De asemenea, anozii nu se toarnă în condiţii bune şi nu se sortează după aspectul suprafeţei şi după greutate. Uneori, din cauza cochiliei în care se toarnă, anozii sînt curbaţi la mijloc în aşa fel încît aşezaţi în celulă nu permit plasarea corespunzătoare a tablei catodice.

Trebuie subliniat, totodată, că lipsa unei scheme de regenerare a electrolitului duce la impurificarea acestuia pînă la limite ce nu se întîlnesc la alte instalaţii.

La utilizarea anozilor cu 97 — 98 % cupru, unii autori [2] recomandă aplicarea densităţii de curent de numai 90—110 A/m².

Măsurători de laborator

Prin măsurătorile de laborator, efectuate cu materii prime de la instalaţia industrială de rafinare, s-a urmărit obţinerea unor rezultate

Tabela 1

CONDIŢIILE DE ELECTROLIZĂ LA DIVERSE RAFINĂRII DE CUPRU

Parametrii	Uzina Pişminsk URSS după [2]	Am. Sm. Ref. Co. Maurer	Anaconda Copper Great Falls	Nichols Copper Co. El Paso	Nord Raffinerie Hamburg	Soc. Gen. Hoboken	Instalaţia studiată
Cupru, g/l	31,3—31,7	42	53	38	32	45	35—45
Acid sulfuric, g/l	164—177	217	220	216	160	194	116—210
Temperatura, °C	50	57	60—55	57	52	55	45—50
Densitate de curent, A/m²	—	194	270—84	161	168	168	190—220
Tensiune la borne, V.	—	0,18	0,40	—	0,20	0,23	0,25—0,30
Randament de curent %	95—97	90	94	—	94	92—95	50—65

orientative în privința randamentului de curent și a calității depunerilor, în condițiile regimului de electroliză al instalației, care se pot urmări în tabela 1.

S-a utilizat un vas de electroliză cu volumul de lucru de 0,70 l. Randamentele de curent s-au determinat cu ajutorul unui culometru de cupru. În timpul încercărilor, s-a asigurat circulația electrolitului (2,1 l/h), încălzit la temperatura dorită într-un vas de presiune

se dizolvă mai puțin uniform și cu randamente peste 100 %. Electroliții sînt impurificați, în special, cu ioni de clor, pentru care se consideră ca limită admisibilă 0,05—0,5 g/l [2,5]. La conținuturi ridicate de clor, rezultă ușor depuneri aciculare și arborescente, care provoacă scurtcircuitarea electrozilor. În asemenea condiții, nu este admisă micșorarea distanței interelectrodice, deoarece, concomitent cu scăderea tensiunii la borne, va rezulta mărirea consu-

Tabela 1 bis

	Cu	Fe	Ni	Bi	Pb	Se	S	As	Sb	Cl	H_2SO_4
Anozi %	97,85	0,26	0,096	0,004	0,44	0,008	0,36	0,072	—	—	—
Electrolit I, g/l	34,9	3,42	2,72	0,004	—	—	—	0,68	1,12	1,10	116
Electrolit II, g/l . . .	46,5	7,02	1,08	0,036	—	—	—	0,30	0,98	4,94	211

așezat deasupra vasului de electroliză. Drept catozi au servit plăci subțiri de cupru electrolitic, pe care s-a depus în timpul unei încercări un strat de 30—35 μ cupru. Distanța interelectrodică s-a menținut la 15 mm.

Compoziția materiilor prime utilizate a fost cea din tabela 1 bis.

Electrolitul I a fost utilizat la determinarea influenței densității de curent, iar electrolitul

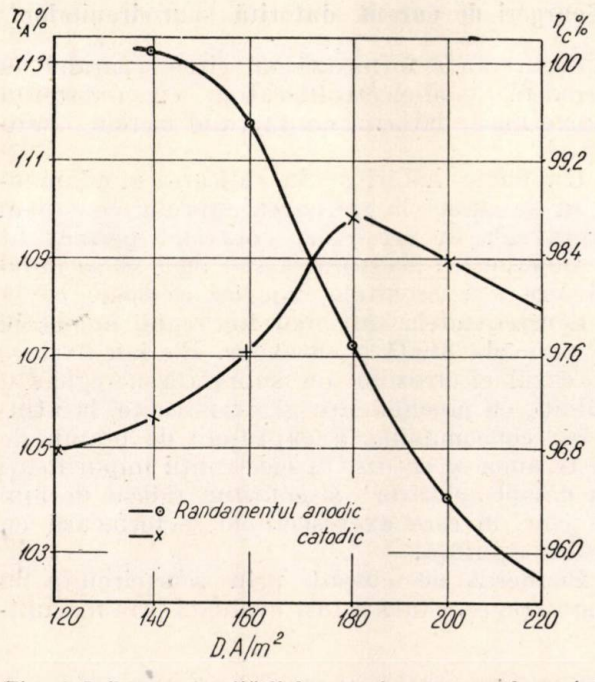


Fig. 1 Influența densității de curent asupra randamentului anodic și catodic de curent ; t=50°C, electrolitul I.

II, la determinarea influenței temperaturii.La ambele serii de încercări, s-au folosit aceiași anozi.

Analizele de mai sus arată un conținut de impurități deosebit de ridicat.

Se supun, de obicei, rafinării electrolitice anozi cu nu mai puțin de 99,5 % cupru. La un conținut de peste 2 % impurități, anozii

mului specific de energie și micșorarea producției de cupru în urma randamentelor de curent scăzute, cauzate de către scurtcircuite.

Rezultatele obținute în urma măsurătorilor sînt reproduse în figurile 1 și 2.

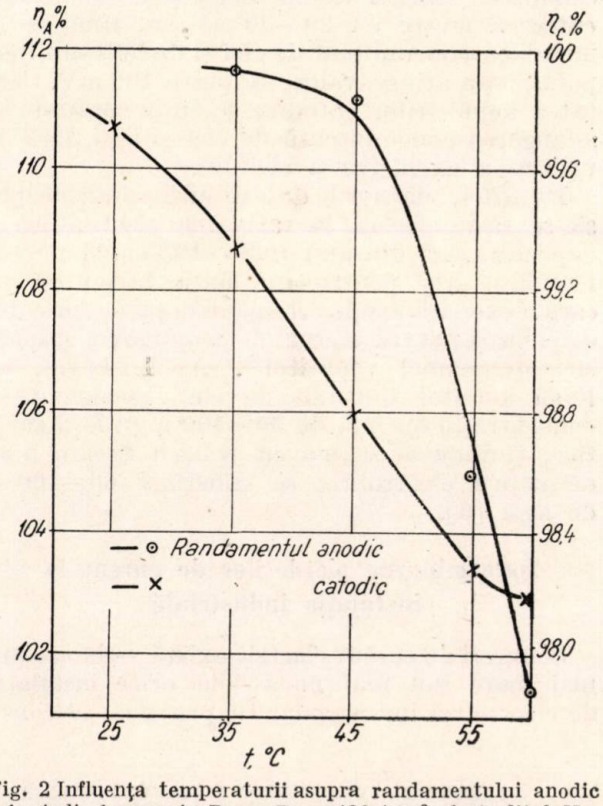


Fig. 2 Influența temperaturii asupra randamentului anodic și catodic de curent ; $D_A = D_C = 180$ A/m², electrolitul II.

Diagramele arată că randamentul anodic de curent scade simțitor cu creșterea densității de curent și a temperaturii, apropiindu-se de valoarea teoretică. Randamentul catodic de curent variază numai în mică măsură în jurul valorii de 97—99 %. Așadar, din punctul de vedere al randamentelor de curent, este recomandabil să se tindă spre menținerea densității

de curent de 200 A/m² și a temperaturii de 55°C.

Drept concluzie importantă pentru scopul urmărit, măsurătorile au confirmat ipoteza că, lucrînd — în condiții similare cu cele ale instalației — cu materii prime industriale, se pot atinge randamente catodice de curent, mult mai ridicate decît cele care se obțin actualmente în instalația industrială. Aceasta permite să se admită de la început că randamentele de curent scăzute ale instalației se datoresc unor scurgeri de curent.

În condițiile de electroliză indicate mai sus, tensiunea la bornele electrolizorului variază între 0,10—0,20 V, iar consumul specific de energie corespunzător constituie 100—250 kWh/t cupru electrolitic.

Pentru obținerea unor date în privința calității depunerilor catodice, s-au efectuat măsurători de polarizație catodică în electrolitul II, cu și fără agenți aditivi. În prezent, la instalația cercetată se utilizează numai adaos de clei.

S-a constatat că, la densitatea de curent de 200 A/m², la temperatura de 20°C și cu un adaos de 0,1—0,2 g/l leșie sulfitică de la fabricarea celulozei (fabrica de la Zărnești), polarizația catodică crește cu 20—30 mV, în timp ce la un adaos concomitent de clei și de leșii sulfitice, polarizația atinge valori de peste 100 mV. Calitatea depunerilor catodice se îmbunătățește la adăugarea concomitentă de clei și leșii, față de utilizarea exclusivă a cleiului.

De altfel, adaosurile de leșii sulfitice au început să se răspîndească la rafinarea electrolitică a cuprului, încă din anii 1930—1935 și sînt recomandate atît pentru influența favorabilă pe care o exercită asupra calității depunerilor catodice, cît și pentru efectul de coagulare a suspensiei de nămol „plutitor". A. I. Levin, pe lîngă adaosul obișnuit de clei, recomandă o concentrație optimă de 30—100 mg/l leșii sulfitice, ținîndu-se seamă că pentru fiecare tonă de cupru electrolitic se consumă 60—100 g de leșii [6].

Determinarea pierderilor de curent la instalația industrială

Scurgeri de curent electric există — în măsură mai mare sau mai mică — la orice instalație de electroliză industrială. În practică, se consideră că instalația funcționează în condiții satisfăcătoare, dacă pierderile prin scurgeri nu depășesc 0,1—1,0 % din valoarea sarcinii de exploatare, condiții ușor realizabile la instalațiile bine întreținute și supravegheate. Scurgerile de curent trebuie urmărite cu atenție, îndeosebi la instalațiile mai vechi.

În general, se tinde spre eliminarea cît mai masivă a scurgerilor, nu atît din considerente economice (o bună parte a curentului scurs pe alte căi decît scurtcircuitele, exercită totuși o acțiune electrochimică utilă), cît mai ales din cauza urmărilor pe care le au, întrucît se cunosc cazuri de incendii în hala de electroliză a zincului [4], cazuri de impurificare a leșiilor de hidroxizi alcalini [7] ș.a.

Curenții vagabonzi, care iau naștere prin scurgeri, corodează aparatura și conductele instalației. La pornirea unor electrolizori fără luarea măsurilor cuvenite de precauție, scurgerile au atins proporția de 25 % [2]. Asemenea scurgeri uriașe nu distrug instalația (prin coroziune) numai în cazul cînd se datoresc scurtcircuitării electrozilor. Chiar în acest caz, însă, pagubele pricinuite — micșorarea producției și mărirea consumului de energie — reprezintă valori deosebit de mari.

Scurgeri de curent datorită scurtcircuitelor

Scurtcircuitele formează un circuit paralel cu circuitul anod-electrolit-catod, cu rezistența foarte mică, datorită contactului metalic anod-catod.

Un factor hotărîtor în ridicarea randamentului de curent la rafinarea cuprului constă în supravegherea celulelor, controlul permanent al funcționării acestora, astfel încît să se îndepărteze scurtcircuitele, imediat ce apar.

Scurtcircuitele sînt mai frecvente, îndeosebi în perioada finală a catozilor. Ele iau naștere în cazul electrozilor cu suprafață neregulată, îndoiți, cu proeminențe și excrescențe, la atingerea concomitentă a căptușelii de plumb de către anozi și catozi, în electroliții impurificați cu nămol „plutitor" și conținut ridicat de ioni de clor, în care excrescențele se formează cu multă ușurință.

Pierderea de curent prin scurtcircuite la instalația cercetată a fost evaluată prin măsură-

Tabela 2

INFLUENȚA GRADULUI DE ÎNGRIJIRE A CUVELOR ASUPRA RANDAMENTELOR DE CURENT ÎN TIMP DE 24 DE ORE

Denumirea	Unitatea de măsură	Cuve îngrijite special				Cuve îngrijite slab			
Numărul cuvei	—	15	34	64	106	17	36	66	104
Durata electrolizei	ore	24	23,5	25	24,5	24	23,5	25	24,5
Sarcina medie	A	3 820	3 600	3 680	2 800	3 820	3 600	3 680	2 800
Cantitatea de curent	Ah	91 680	84 600	92 000	68 600	91 680	84 600	92 000	68 600
Cupru depus teoretic	kg	108,7	100,3	109,2	81,4	108,7	100,3	109,1	81,4
Cupru depus practic .	kg	97,7	92,3	86,20	69,7	67,4	67,7	62,0	51,7
Randament de curent	%	89,9	92,0	79,0	85,7	62,0	67,5	56,8	63,5

tori de randament de curent. Unele măsurători orientative au arătat că 15—20 % din catozii instalației sînt scurtcircuitați.

În scopul evaluării pierderilor de curent prin scurtcircuite, s-au comparat randamentele de curent obținute în cuve aflate sub îngrijire specială, cu randamentele obținute în cuve cu îngrijire slabă. Îngrijirea specială a cuvelor constă în măsurarea tensiunii dintre electrozi din două în două ore și înlăturarea imediată a scurtcircuitelor observate.

La o perioadă de creștere a catozilor de 24 de ore, s-au obținut rezultatele reproduse în tabela 2.

tele necesare pentru realizarea acestor operații (fig. 3), ar fi — fără îndoială — rentabilă. Deosebită atenție trebuie acordată luptei împotriva scurtcircuitelor, mai ales în perioada finală de creștere a catozilor.

Determinarea scurgerilor de curent la pămînt și între cuvele de electroliză

Instalația studiată constă în două serii de 80, respectiv 120 de cuve, dispuse în blocuri de cîte zece cuve, conectate după sistemul multiplu. Determinările de scurgeri de curent au fost efectuate asupra seriei de 120 de cuve. Cuvele

Tabela 3

INFLUENȚA GRADULUI DE ÎNGRIJIRE A CUVELOR ASUPRA RANDAMENTELOR DE CURENT LA UN CICLU CATODIC ÎNTREG

Denumirea	Unitatea de măsură	Cuve cu îngrijire specială			Cuve cu îngrijire slabă		
Numărul celulei	—	14	44	94	16	46	96
Durata electrolizei	ore	340	343	339	340	343	339
Sarcina medie	A	3 760	3 760	3 760	3 760	3 760	3 760
Cantitatea de curent	Ah	1 278 400	1 289 700	1 274 600	1 278 400	1 289 700	1 274 600
Cupru depus teoretic	kg	1 516	1 530	1 512	1 516	1 530	1 512
Cupru depus practic	kg	1 283	1 346	1 210	860	948	915
Randament de curent	%	84,6	88,0	80,7	56,7	62,0	60,5

OBSERVAȚIE COMUNĂ PENTRU TABELELE 2 și 3

Supravegherea prin control permanent sau la intervale mai mici de două ore ar duce — desigur — la randamente de curent peste cele reproduse în tabelă.

S-au determinat randamentele de curent la un număr de șase cuve, după un ciclu întreg de producție (15 zile), trei dintre cuve fiind ținute sub supraveghere specială. Rezultatele sînt date în tabela 3. Supravegherea prin control permanent, sau la intervale mai mici de două ore, ar duce desigur la randamente de curent peste cele reproduse în tabela 2 și 3.

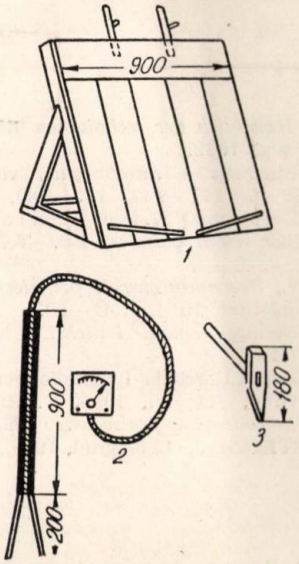


Fig. 3 Instrumente utilizate la rafinarea cuprului:
1-tablă de îndreptat electrozii; 2-voltmetru cu sonde; 3-ciocan pentru distrugerea excrescențelor.

Din tabelele 2 și 3, rezultă că pînă la 30 % din pierderile de curent ale instalației sînt provocate de scurtcircuite care, la o supraveghere sistematică a funcționării cuvelor, pot fi — în cea mai mare parte — înlăturate. Pentru aceasta, este necesar să se controleze permanent, la intervale de timp cît mai reduse, tensiunea la bornele celulelor, să se distrugă excrescențele de pe suprafața catozilor, să se îndrepte electrozii curbați sau suspendați neparalel și să se adauge sistematic electrolitului clei și leșie sulfitică. Crearea unor cadre speciale de muncitori-supraveghetori, care să dispună de instrumen-

sînt confecționate din lemn, căptușit cu plumb. Circulația electrolitului are loc prin curgere în cascadă într-o singură treaptă, cuvele fiind susținute de stîlpi de beton. Izolația electrică dintre cuve și stîlpi este făcută din scînduri îmbibate cu gudron, pe care se află două rînduri de hîrtie gudronată.

Pentru aducerea curentului, servesc șine de aport și bare intermediare de curent, izolate de marginea cuvelor pe scînduri parafinate și un rînd de foi de cauciuc de 3 mm. Izolația dintre cuvele vecine ale unui bloc este asigurată prin pereți laterali dubli, iar capetele de sus ale căptușelii de plumb, îndoite pe marginea cuvelor, sînt izolate cu bitum turnat în adîncitura reverelor.

Conducta de aducere a electrolitului se ramifică la fiecare cuvă din blocurile marginale printr-un știuț de cauciuc, de circa 150 mm. Scurgerea electrolitului dintr-o cuvă în alta are loc printr-un știuț de cauciuc și printr-o țeavă de sticlă. În acest parcurs, nu există, deci, legături metalice, dar scurgerile de curent sînt totuși posibile prin curentul continuu de electrolit.

Electrolitul părăsește a doua cuvă de electroliză printr-un deversor și printr-un știuț de plumb, ajungînd în jgheabul de colectare, de unde curge, prin cădere liberă, în rezervorul de circulație. Deși, între știuțul de plumb și jgheabul de colectare căptușit cu plumb, nu există nici o legătură metalică voită, la multe cuve au apărut depuneri de cupru la capătul știuțului

de plumb, care — crescînd ramificat — au atins căptușeala de plumb a jgheabului. Conducta de plumb, care aduce electrolitul în rezervorul de circulație de la fiecare jgheab de colectare, este sudată la căptușeala de plumb a jgheabului și atinge căptușeala rezervorului. Rezervorul de circulație este în legătură electrică cu pămîntul prin serpentina de abur de încălzire. Astfel, prin aceste contacte metalice, se poate stabili legătura directă între cuva de electroliză și pămînt.

Pe de altă parte, conducta de alimentare cu electrolit este în legătură cu pămîntul prin construcție, fiind posibile și pe această cale scurgeri de curent la pămînt.

O altă cale de scurgeri de curent însemnate la pămînt și între cuve este însuși circuitul de electrolit. Peste tot, electrolitul curge în jeturi, continue, care au o conductibilitate relativ ridicată.

În concluzie, căile posibile de scurgeri de curent se pot grupa în felul următor:

Scurgeri la pămînt:

— prin izolația necorespunzătoare a cuvelor de stîlpii de beton;

— prin electrolit și prin conductele de alimentare cu electrolit;

— prin electrolit și prin conducta de abur din rezervoarele de circulație;

— prin ștuțul de recirculare jgheab-rezervor de circulație.

Scurgeri între două cuve vecine ale unui bloc:

— prin lemnăria cuvelor, îmbibată cu electrolit;

— prin ștuțuri de recirculare, care ating jgheabul colector;

— prin jeturi continue de electrolit.

Afară de aceste circuite simple, se formează în realitate o serie de circuite paralele, ce se ramifică între diverse cuve și se însumează sau se scad, conform legilor lui Kirchhoff. Determinarea curenților de scurgeri, separat, pe fiecare din aceste trasee, este imposibilă. Pentru determinarea sumară a scurgerilor la pămînt și a scurgerilor dintre două cuve, am folosit metoda lui B. A. Novikov [4]. Însumînd scurgerile ce au loc la fiecare cuvă, respectiv la fiecare pereche de cuve, pînă la cuva nr. 120, s-a obținut pierderea totală de curent.

Rezultatele măsurătorilor au arătat că rezistența izolațiilor cuvelor de electroliză de pămînt și a cuvelor între ele, la majoritatea cuvelor este mult sub valorile obișnuite, în medie 20 — 100 Ω, față de 600 — 1 000 Ω. Cu toate acestea, suma pierderilor de curent constituie numai 10,4 A, sau — la intensitatea totală de 4 000 A — 0,26 % din curentul total. Asemenea valori sînt, desigur, aproximative dar rămîn semnificative ca ordin de mărime.

Remarcăm că punctul nul al seriei se situează spontan între cuvele 56—57.

Pentru micșorarea pierderilor de curent prin scurgeri la pămînt și între cuve, este necesară întreruperea oricăror legături metalice între cuve și pămînt și fragmentarea jeturilor de electrolit în picături, atît la aducerea electrolitului, cît și la evacuarea lui.

Concluzii

1. Prin determinări de scurgeri de curent, s-a arătat că randamentul de curent scăzut de la instalația industrială studiată este, în cea mai mare parte, urmarea unor pierderi mari de curent prin scurtcircuite și nu este cauzat nici de condițiile tehnologice, nici de starea instalației.

2. La o supraveghere sistematică a instalației, pot fi atinse randamente maxime de curent, de 85—90 %, față de randamentul existent de 50—65 %.

3. S-au exprimat unele recomandări privitoare la supravegherea instalației, în vederea prevenirii scurgerilor de curent. Se propune să se utilizeze adaosuri concomitente de clei și de leșii sulfitice în electrolit, în proporție de 30 — — 100 mg/leșie.

Bibliografie

1. Engelhardt V., *Handbuch der technischen Elektrochemie*, Bd. I, Leipzig, 1932.
2. Baimacov I. V., *Electroliz v metallurghii*, vol. I, Metallurgizdat, 1939, p. 141—142, 171—180, 190.
3. Homiakov V. G., Masoveț V. P., Cuzmin L.L. *Tehnologia industriilor electrochimice*, Ed. Tehnică, București, 1950.
4. Troianovski A. V., *Economia energii pri electrolize ținca i medi*, Metallurgizdat, 1954, p. 41—69.
5. Smirnov V. I., *Metallurgia medi i nichelia*, Metallurgizdat, 1950, p. 371.
6. * * * *Culegerea de articole*: „Corrozia i metallopocrîția" sub red. A. I. Levin, Maşgiz., 1955, p. 72—80.
7. Stender V. V., *Electroliceskoe proizvodstvo hlora i şcelocei*, ONTI-HIMTEORET, Leningrad, 1935., pag, 527.

CONTRIBUȚII LA FABRICAREA TERMOFOSFAȚILOR MAGNEZIENI

Ing. N. Mendelsohn și ing. E. Pincovschi

DEZVOLTAREA socialistă a agriculturii în R.P.R. pune problema fabricării îngrășămintelor minerale, care sînt de mai multe feluri, și anume : azotoase, fosfatice, potasice și microîngrășăminte. Deosebit de importantă este problema fabricării îngrășămintelor fosfatice fără consum de acid sulfuric. Astfel de îngrășăminte sînt cele termofosfatice, care sînt folosite în prezent și al căror mod de obținere este cunoscut, mai ales din literatura de specialitate.

Îngrășămintele termofosfatice sînt de mai multe feluri, după cum urmează :

1. thomasină, zgură din cuptoarele Thomas ;
2. alfa-fosfat, rezultat din fosfați naturali, calcinați, eventual în prezența cuarțului și a vaporilor de apă ;
3. termofosfați alcalini obținuți din fosfați naturali și din sodă calcinată ;
4. termofosfați magnezieni obținuți din fosfați naturali și din roci magneziene (serpentine, dolomită etc.).

În anul 1896, Wilborgh a prezentat metoda de preparare a unui îngrășămînt prin calcinarea apatitei cu sodă, la circa 1 000°C [1]. În 1908, Prof. Prianișkov a obținut, de asemenea, termofosfați [2], iar mai tîrziu, în cursul primului război mondial, s-a fabricat în Germania un termofosfat cu sodă [3]. Începînd din anul 1933, în Polonia, s-a început fabricarea unui termofosfat topit în cuptoarele de carbid [4], iar după cel de-al doilea război mondial s-au fabricat termofosfați în cuptoarele rotative ale unor fabrici de ciment. Din cauza consumului mare de sodă, s-au ivit însă unele greutăți economice. În 1952, K. Akerman [5] a publicat lucrări în legătură cu obținerea unui termofosfat, folosind în locul sodei serpentine, ceea ce însă nu este rentabil, căci — după cum arată A. V. Sokolov în lucrările sale [6] — acest îngrășămînt prezintă o deosebită importanță în agricultură, mai ales pentru solurile acide.

Considerații teoretice

A. Sistemul binar P_2O_5—CaO (pe scurt P—C) este un sistem studiat [7].

În fig. 1 este reprezentată diagrama P—C [8] din a cărei examinare se constată compuși definiți ca [7] :

1. Metafosfatul de calciu P_2O_5—CaO (p.c. 980°C) se dizolvă complet în soluție de citrat de amoniu ; nu se dizolvă în acid citric și este un bun îngrășămînt.

2. Pirofosfatul de calciu P_2O_5—2CaO (p.c. 1 200°C) nu s-a cercetat ca îngrășămînt.

3. Ortofosfatul de calciu P_2O_5—3CaO (p.c. 1 730°C) are mai multe forme cristalografice. Forma α se obține prin răcirea bruscă a materialului calcinat. Prin răcire lentă, se obține

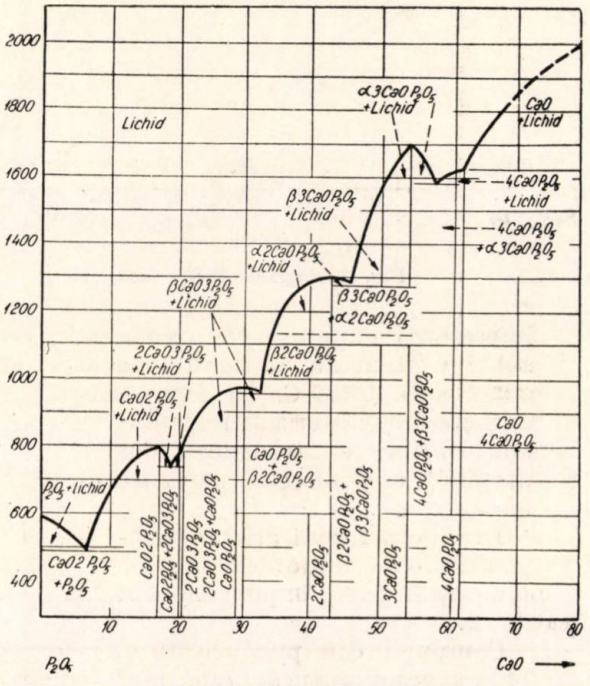


Fig. 1. Diagrama CaO—P_2O_5

forma β. Forma α este solubilă atît în acid citric, cît și în citrat de amoniu, deci poate fi folosită ca îngrășămînt. Forma β are o solubilitate redusă în acid citric sau în citrat de amoniu.

4. Fosfatul tetracalcic P_2O_5 — 4CaO (p.i. 1 640°C) este componentul principal al thomasinei și este complet solubil în soluțiile de citrat de amoniu sau de acid citric.

B. Sistemul ternar P_2O_5—CaO—SiO_2 (pe scurt P.C.S.) este puțin cercetat [7]. El este reprezentat în fig. 2.

Sistemul complicat al fazelor solide ce se formează permite cu greu identificarea combinațiilor existente.

Prin cercetare, s-au identificat următorii compuși definiți [7] :

P_2O_5—3CaO. SiO_2—2CaO

P_2O_5 —3CaO. 3(SiO_2—2CaO)

2(P_2O_5—3CaO). 5(SiO_2—2CaO)

iar după unii cercetători s-ar mai găsi α-fosfat P_2O_5—3CaO într-o masă sticloasă de SiO_2—2CaO.

Din punctul de vedere al posibilităților de lucru în cuptoarele rotative de ciment, sînt

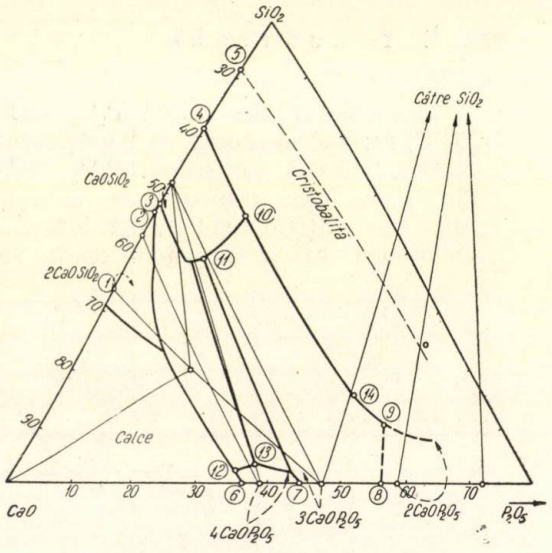


Fig. 2. Diagrama P_2O_5—CaO—SiO_2

interesanți compușii cu temperaturi de topire sub temperatura de lucru în aceste cuptoare, adică sub 1 450°C. În felul acesta, se obțin termofosfați sinterizați, însă pentru obținerea termofosfaților „topiți" se folosesc cuptoare metalurgice.

În tabela 1, sînt arătate temperaturile de topire ale diferiților compuși indicați în punctele din fig. 2.

Compușii din punctele 10 și 14, cu temperaturile cele mai joase, au compozițiile din tabela 2.

C. Sistemul binar P_2O_5—Fe_2O_3 prezintă compuși cu temperaturi de topire, ca :

P_2O_5 $2Fe_2O_3$ . . . . 1 100°C

P_2O_5 Fe_2O_3 . . . . . 1 250°C

$3P_2O_5$ $2Fe_2O_3$ . . . . 1 300°C

așa cum rezultă din diagrama [10] arătată în fig. 3.

Tabela 1

TEMPERATURILE DE TOPIRE ALE DIFERIȚILOR COMPUȘI INDICAȚI ÎN PUNCTELE DIN FIG. 2

Compusul din punctul	Temperatura de topire °C	Compusul din punctul	Temperatura de topire °C	Compusul din punctul	Temperatura de topire °C
1.	2 065	6.	1 670	11.	1 400
2.	1 475	7.	1 570	12.	1 600
3.	1 455	8.	1 480	13.	1 600
4.	1 436	9.	1 450	14.	1 250
5.	1 700	10.	1 350	15.	1 400

Produsele cu temperaturi joase de top sînt importante din punctul de vedere al acțiu lor ca fondanți.

D. Sistemul cuaternar P_2O_5—(Fe_2O_3 + FeO + MnO)—CaO—SiO_2, reprezentat în fig. arată [11] posibilitatea existenței în siste cuaternar P_2O_5—(Fe_2O_3+FeO+MnO)—Ca —SiO_2 a unor compuși cu un conținut egal SiO_2.

Din această diagramă, se constată existe unor compuși care conțin 0—10% SiO_2.

E. Sistemele ternare CaO—MgO—P_2O_5 cuaternare CaO—MgO—P_2O_5—SiO_2 nu au f găsite în literatură.

Compușii fosfatici dubli cu calciu și magne sînt încă puțin cercetați; este probabilă s stituirea CaO prin MgO în fosfați în raport molare CaO : MgO, care variază de la 5 : 1 p la 1 : 2. În acest caz, reacțiile care au loc în

Tabela 2

COMPOZIȚIA UNOR COMPUȘI CU TEMPERATURI JOASE DE TOPIRE

Compusul din punctul	Temperatura de topire °C	Compoziția		
		SiO_2 %	P_2O_5 %	CaO %
10.	1 350	32	15	53
14.	1 250	4	48	48

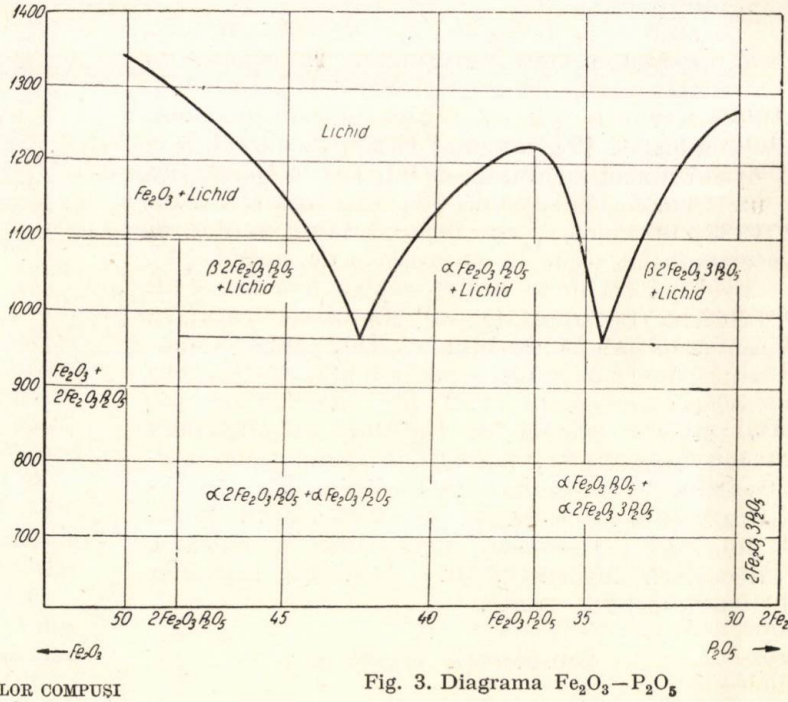


Fig. 3. Diagrama Fe_2O_3—P_2O_5

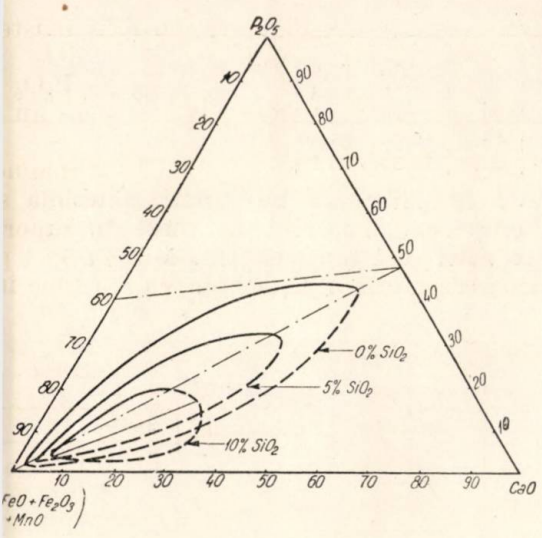
apatita cu conținutul principal P_2O_5—3CaO serpentina cu componentul principal serpent $3MgO\ 2SiO_2$ ar putea fi următoarele :

$6(P_2O_5\ 3CaO) + 2(3MgO\ 2SiO_2) = 6(P_2O_5M$
$2CaO) + 2(SiO_2CaO) + 2\,(SiO_2\ 2CaO)$

$4(P_2O_5\ 3CaO) + 2\ (3MgO\ 2SiO_2) = 4(P_2O_5M$
$2CaO) + 2(SiO_2MgO\ CaO) + 2(SiO_2CaO)$

$3(P_2O_5 3CaO) + 2(3MgO\ 2SiO_2) = 8(P_2O_5$
$5MgO\ \ 2{,}5CaO) + 2\ \ (SiO_2 MgO\ \ CaO) +$
$+ 2(SiO_2 CaO)$

e va ține, bineînțeles, seamă de prezența ilor de fier din apatită și din serpentină, formează compuși cu caracter fondant.



g. 4. Diagrama sistemului $CaO-P_2O_5-(Fe_2O_3+FeO+$ + MnO) cu curbele de solubilitate ale SiO_2

Considerații tehnice

n tehnica industrială, termofosfații se obțin două serii de metode, și anume :

. Cu eliminarea aproape integrală a fluoui, de exemplu cu ajutorul vaporilor de apă, form reacției [7] :

$a_{10}(PO_4)_6F_2 + H_2O = 3(P_2O_5\ \ 3CaO) +$
$) + 2HF.$

-a reușit să se reducă procentul de fluor pînă ,1%. Un mic adaos de SiO_2 înlesnește reac- [14,15].

Unii autori [12] au constatat o influență orabilă a unui exces de SiO_2, pînă la 20%, pra asimilării de către plante a produsului inut. Se obține silicofosfat de formă generală $O)_p(P_2O_5)_m(SiO_2)_n$ izomorf cu α-trifosfatul, nd un conținut de 4,5—5% SiO_2 [13].

. Fără eliminarea fluorului, prin topirea prin sinterizarea apatitei în amestec cu osuri care provoacă descompunerea ei. Pînă prezent, din lipsa datelor referitoare la emele în care apatita supusă descompunerii ine asimilabilă, aceste adaosuri se aleg emc. Substanțele folosite astăzi în amestec cele alcaline, de exemplu Na_2CO_3 ; se menează că se mai poate folosi și SiO_2. Un el de produs industrial este cunoscut în .P. sub numele de superthomasină [16]. Sistemul $CaO-P_2O_5-Na_2O-SiO_2-CaF_2$ a cercetat în vederea reducerii consumului sodă. S-au făcut lucrări pentru înlocuirea sodei cu sulfat de sodiu. Din punct de vedere economic pentru R.P.R. aceste lucrări nu sînt interesante, deoarece nu dispunem de un sulfat de sodiu suficient de ieftin. Deșeurile industriale cu conținut de sulfat de sodiu sînt în cantitate relativ mică în raport cu necesarul unor industrii de îngrășăminte. S-a constatat că MgO are proprietatea de a descompune apatita.

Cercetările făcute în vederea economisirii sodei au demonstrat că, prin topirea apatitelor cu MgO sau cu silicați de magneziu, se obțin produși ai căror componenți principali sînt în mare măsură solubili în acid citric 2%. Astfel de produși se cunosc sub numele de termofosfați magnezieni.

Compoziția lor generală este arătată în tabela 3.

Tabela 3

COMPOZIȚIA GENERALĂ A TERMOFOSFAȚILOR

Componenți	%	Observații
P_2O_5	18...24	Termofosfații mai conțin și Fe_2O_3 și Al_2O_3
CaO	26...28	
MgO	12...14	
SiO_2	20...30	
F	circa 1,8	

Producția de termofosfați magnezieni poate fi interesantă pentru țările care au zăcăminte bogate în silicați de magneziu (serpentină, olivină, durit, talc etc.) cum este cazul țării noastre.

Lucrări de laborator

Cercetările s-au efectuat în cadrul catedrei de Tehnologia substanțelor anorganice, — Prof. T. Ionescu — la catedra de Tehnologia acizi-baze și săruri minerale, în colaborare cu catedra de Chimia silicaților — Prof. S. Solacolu.

Ca și în domeniul fosfaților, s-a urmărit să se obțină cunoștințe sistematice, comparabile cu cele ce există în domeniul chimiei silicaților. S-a mai urmărit totodată ca, pe baza considerentelor teoretice și a rezultatelor de laborator, să se poată da indicații și — eventual — să se realizeze îngrășăminte termofosfatice magneziene, avînd în vedere și condițiile tehnologice de lucru ce se pot realiza astăzi în R.P.R.

Modul de lucru

S-au făcut amestecuri de substanțe pure, în așa fel încît produsul obținut după ardere să aibă un conținut de 19—20% P_2O_5.

Raportul molar s-a menținut între limitele : $P_2O_5 : MgO = 1 : 2{,}7$ pînă la $1 : 3{,}0$.

Substanțele s-au măcinat pînă la finețea de 0,15 mm, apoi s-au amestecat în așa fel încît să reprezinte produse sintetice de felul apatitei

de Kola, a serpentinei de la Orşova, a unei cenuşi de pirită şi a unui nisip de rîu, conform analizelor arătate în tabela 4.

Tabela 4

ANALIZELE MATERIILOR PRIME FOLOSITE LA FABRICAREA TERMOFOSFAŢILOR

Felul materiei prime / Compoziţia	Apatita Kola	Serpentină Orşova	Cenuşă pirită	Nisip de rîu	Observaţii
P_2O_5	39,20	—	—	—	
SiO_2	2,90	33,80	5,2	98,1	
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	1,50	13,04	78,1	1,6	
CaO	50,20	0,45	—	—	
MgO	—	38,70	—	—	
F	3,00	—	—	—	
P.C.	3,40	14,0	—	—	

S-a lucrat într-un cuptor de laborator cu silite. S-au folosit creuzete de grafit de circa 300 ml, în care s-au introdus 100—200 g amestec.

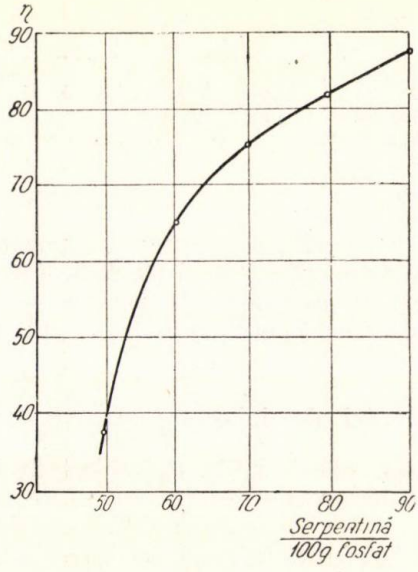


Fig. 5.

După încălzirea amestecurilor, timp de o oră, la 1 350°C, materialul sinterizat sau topit, a fost răcit brusc în apă, apoi a fost uscat şi măcinat la o fineţe de 0,10 — 0,20 mm.

S-a analizat conţinutul de P_2O_5 al produsului, (P_2O_5 total) şi cantitatea de P_2O_5 conţinută în partea de produs solubil în acid citric 2% (P_2O_5 solubil). S-a dat denumirea de grad de transformare în fosfaţi solubili raportului:

$$\eta = \frac{P_2O_5 \text{ solubil}}{P_2O_5 \text{ total}}$$

În încercările făcute, s-au variat următorii parametri:

a) raportul componenţilor în amestecul de materii prime;

b) temperatura de reacţie;

c) timpul de reacţie.

Rezultatele încercărilor sînt arătate în tabelele şi în diagramele din fig. 5, 6, 7 şi 8.

Tabela 5

VARIAŢIA GRADULUI DE TRANSFORMARE ÎN FOSFAŢI SOLUBILI η, ÎN FUNCŢIE DE RAPORTUL DINTRE APATITĂ ŞI SERPENTINĂ

Nr. probei	Apatită 100 g	P_2O_5		Grad de transformare % η	Observaţii
	serpentină	total	solubil		
1	50	28	10,30	36,9	S-a lucrat la 1 350°C timp de 60 min
2	60	26,5	17,10	64,5	
3	70	24,3	17,60	72,5	
4	80	23,7	19,40	81,80	
5	90	22,4	19,30	86,1	

Gradul de transformare în fosfaţi solubili creşte cu creşterea adaosului de serpentină; nu se poate mări mai mult cantitatea de serpentină, deoarece scade P_2O_5 total.

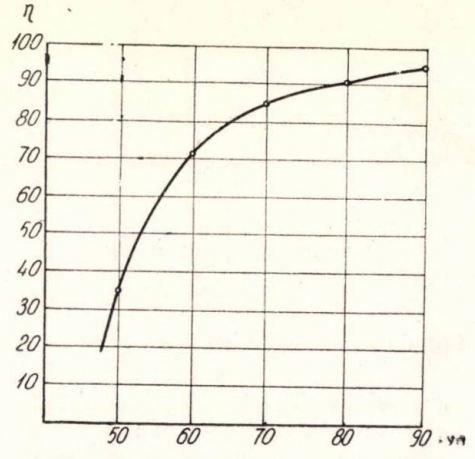


Fig. 6.

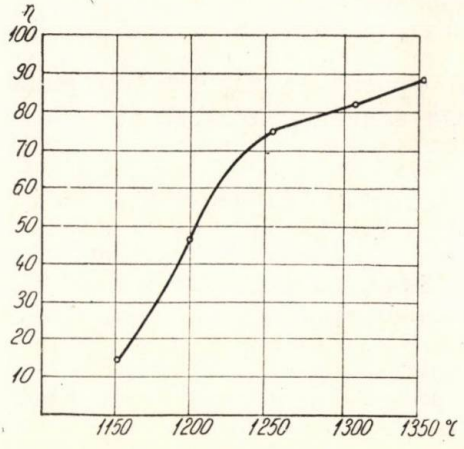


Fig. 7.

Variaţia η în funcţie de raportul dintre apatită şi serpentină este reprezentată în fig. 5.

Prin adaosul de fondanţi, se măreşte gradul de transformare, deoarece se realizează un material topit, deci cu fază lichidă mai multă şi, prin urmare, reacţia are loc mai intens.

Variaţia lui η din tabela 6 este reprezentată în fig. 6.

Prin creşterea temperaturii, gradul de transformare creşte; nu s-a depăşit 1 350°C, deoarece la această temperatură produsul s-a topit. Variaţia lui η în funcţie de temperatura de reacţie este arătată şi în fig. 7.

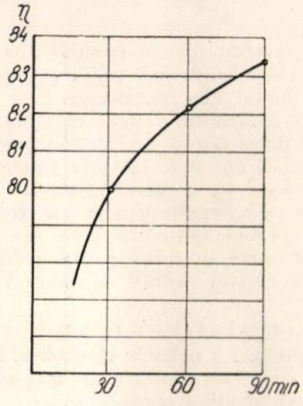


Fig. 8.

Timpul de reacţie, după obţinerea topiturii, nu influenţează sensibil gradul de transformare.

Variaţia lui η în funcţie de timp este arătată şi în fig. 8.

Tabela 6

VARIAŢIA LUI η CU ADAOSE DE FONDANŢI ÎN FUNCŢIE DE RAPORTUL DINTRE APATITĂ ŞI SERPENTINĂ ÎN PREZENŢA FONDANŢILOR (NISIP 20 g ŞI CENUŞĂ DE PIRITĂ 15 g LA 100 g APATITĂ)

Nr. probei	Apatită 100 g Cenuşă pirită 20 g nisip 15 g Serpentină	P_2O_5 total	P_2O_5 solubil	Grad de transformare % η	Observaţii
6	50	22,4	8,1	36,1	S-a lucrat la
7	60	21,3	14,3	67,1	1 350°C timp de
8	70	20,3	16,7	82,8	60 min
9	80	19,6	17,7	90,2	
10	90	19,0	18,1	95,4	

Tabela 7

VARIAŢIA LUI η ÎN FUNCŢIE DE TEMPERATURA DE REACŢIE

Nr. probei	Temperatura de lucru °C	Grad de transformare η	Observaţii
11	1 150	15,0	Amestecul folosit este proba 8.
12	1 200	43,0	Timp de reacţie 60 min
13	1 250	74,0	
14	1 300	81,5	
15	1 350	82,8	

Tabela 8

VARIAŢIA LUI η ÎN FUNCŢIE DE TIMPUL DE REACŢIE

Nr. probei	Timp de reacţie min	Grad de transformare η	Observaţii
17	30	80,0	S-a folosit amestecul probei
18	60	82,8	8. Temperatura de reacţie
19	90	83,1	1 350°C

Concluzii

1. Se pot obţine îngrăşăminte fosfatice cu fosfor şi cu magneziu pe cale termică, folosind fosfaţi naturali (apatită) şi silicaţi de magneziu (serpentină), cunoscuţi sub denumirea de termofosfaţi magnezieni.

2. Conţinutul de P_2O_5 sub formă de săruri solubile în acid citric este de aproximativ 19%.

3. Condiţiile de lucru : sinterizare sau topire;

temperatura	1 350°C;
timp folosit	60 min.

Aceste condiţii se pot realiza în cuptoarele rotative folosite în industria cimentului.

4. În lucrările efectuate, nu s-a urmărit eliminarea fluorului.

5. Pe baza lucrării efectuate, se pot prevedea posibilităţile de realizare a unui îngrăşământ de bună calitate, în cantităţi foarte mari, folosind numai apatite din import şi serpentine indigene. Produsul nu are nevoie de acid sulfuric sau de sodă.

Bibliografie

1. Wilborgh J. G. Patent englez 276/1896.
2. Priaşnikov D. A., *Opere alese*, vol. I, Moscova 1952.
3. Litynschi J., Jurkovska H., şi Gorlach E., Caiet selectiv, *Ind. Chim.* nr. 11, 1954.
4. Litynschi J., Jurkovska H., şi Gorlach E., Caiet selectiv, *Ind. Chim.* nr. 11, 1954.
5. Akerman O. K., Dankeewicz J., ş.a., Caiet selectiv, *Ind. Chim.* nr. 6, 1954.
6. Sokolov G. A., *Agrochimia fosforului*, Moscova 1950.
7. Blasiak E., Caiet selectiv, *Ind. Chim.*, nr. 3, 1953.
8. Tromel G., *Stahl u. Eisen*, 1943, p. 21—30.
9. Solacolu S., *Chimia fizică a silicaţilor tehnici*, Buc. 1957.
10. Weintrub H., *Arh. Eisenhüttenw.*, 9. 57, 1935—36.
11. Oelsen W. şi Maetz H., *Met. Kaiser Wilhelm Inst., Eisenforschung* Düsseldorf, 23, 1943.
12. Volfcovici S. L., Illarionov V. V. şi Remen R. E., Caiet selectiv, *Chimie*, nr. 1, 1955.
13. Reynolds D. S., Iacobs I. A., ş.a., *Ind. Eng. Chem.*, 27. 38, 1935.
14. Hignett T. P., Hubbuch T. N., *Ind. Eng. Chem* 87, 1946.
15. Withney W., Hollingworth C. A., *Ind. Eng. Chem.*
16. Bobrownicki W., *Przem. Chem.*, 31. 8. 1165, 1952.
17. Bridger P. L., Baylan D. L., *Ind. Eng. Chem.* 45, 1953.
18. Kasugay C., Hosoda S., *J. Sci. Soil Man Japan* 22. 127, 1951.

CONSIDERAȚII ASUPRA PREȚULUI DE COST AL ACIDULUI SULFURIC

Ing. S. Ghips și Em. Oprișan

În actuala etapă de dezvoltare a țării noastre, prețul de cost, ca factor al construcției economice a socialismului, are o însemnătate practică deosebită. Prețul de cost, ca parte componentă a valorii produsului, apare în mod concret sub forma cheltuielilor bănești ale societății pentru mijloacele de producție consumate și pentru retribuirea muncii lucrătorilor din producție.

Cu cît aceste cheltuieli sînt mai reduse pe unitatea de produs, cu atît productivitatea muncii sociale este mai sporită, ceea ce contribuie la dezvoltarea economică a țării noastre.

Importanța reducerii prețului de cost trebuie privită sub diferitele aspecte pe care le prezintă, și anume:

a) al creșterii venitului național, ca factor al reproducției socialiste lărgite;

b) al creșterii venitului net al întreprinderilor, în vederea finanțării producției și a lucrărilor capitale;

c) al creșterii veniturilor personale ale oamenilor muncii, ca participanți în procesul de producție.

De aceea, nivelul prețului de cost în industrie reprezintă un indice sintetic calitativ, care reflectă gradul de însușire a tehnicii, de organizare a muncii, nivelul productivității muncii, utilizarea resurselor materiale etc.

Potrivit prevederilor celui de al doilea plan cincinal, prețul de cost pe ansamblul industriei urmează a fi redus cu 15—20% față de anul 1955, realizîndu-se economii în sumă de 25 miliarde lei; în ce privește industria chimică, acesteia îi revine sarcina de a reduce — pe ansamblul ei — prețul de cost, cu 15%, ceea ce în cifre absolute, reprezintă circa 800 milioane lei.

Avînd în față aceste sarcini și ținînd seamă de experiența acumulată în anii primului plan cincinal, se analizează — în cadrul acestui articol — unele aspecte ale prețului de cost al acidului sulfuric obținut în diferitele întreprinderi din ramura chimiei. Obiectul analizei îl formează aici numai acidul sulfuric, ca fiind unul din produsele cele mai importante ale industriei chimice. Ca volum al producției, acidul sulfuric poate fi comparat cu soda sau cu compușii de azot și prezintă, în cadrul ramurilor industriei grele, o importanță asemănătoare cu cea a fontei din metalurgie.

Analiza prețului de cost al acidului sulfuric capătă o importanță și mai mare, dacă ținem seamă de interdependența de acest produs, atît a ramurii chimice, cît și a numeroaselor ramuri ale economiei naționale, a căror bază de materii prime o formează acidul sulfuric. Multiplele sale consumuri productive în diferitele ramuri ale industriei grele, a industriei bunurilor de consum individual, în agricultură etc, determină dependența și dezvoltarea acestor ramuri de industria acidului sulfuric.

În industria chimică, acidul sulfuric este folosit la producerea îngrășămintelor fosfatice, a acizilor clorhidric, fosforic, fluorhidric, a sulfaților, a maselor plastice, la uscarea diferitelor gaze, la concentrarea acidului azotic etc.

Analiza prețului de cost a acidului sulfuric din diferitele întreprinderi producătoare, merită o deosebită atenție, deoarece — prin aceasta — se pot descoperi căi noi de creștere a nivelului productivității muncii, a gradului de organizare și a întăririi regimului de economii. Concluziile respective impun luarea de măsuri tehnico organizatorice, care să ducă la generalizarea rezultatelor bune.

Trebuie să se menționeze că, în uzinele noastre chimice, nu se ține încă o evidență strictă a cheltuielilor pe produse, deci și datele referitoare la costurile acidului sulfuric pe elemente trebuie luate în considerare cu o anumită aproximație. Astfel la uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej", se diminuează cheltuielile acidului sulfuric cu o parte din costurile, care se impută asupra unora dintre concentratele prăjite. Totuși, chiar în această situație, se pot face unele constatări și, ca atare, se pot trage unele concluzii valabile pe sector.

În cifrele ce urmează, se arată — pe întreprinderi producătoare — dinamica producției planificate, cum și a celei realizate privind acidul sulfuric de cameră (tabela 1) și cel de contact (tabela 2).

Tabela 1

INDICII NIVELULUI PRODUCȚIEI DE ACID SULFURIC DE CAMERĂ, PE ÎNTREPRINDERI PRODUCĂTOARE, ÎN PERIOADA 1951 — 1956

Anii	Uz. „Gh. Gheorghiu Dej"		Intr. „1 Mai"		Uz. C. M. Zlatna		C. C. nr. 2		Total pe sector	
	P	R	P	R	P	R	P	R	P	R
1951	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1952	104,4	68,6	107,3	111,9	98,3	99,5	156,0	123,5	117,1	93,5
1953	99,2	102,0	106,4	111,1	165,8	70,1	173,1	149,3	122,3	114,4
1954	100,8	74,2	114,5	104,8	354,1	346,3	181,8	141,7	137,3	112,8
1955	105,2	91,8	85,4	94,6	380,3	362,9	163,6	141,1	130,0	119,8
1956	104,5	93,1	95,8	105,5	396,7	372,4	175,6	165,9	135,8	129,7

Tabela 2

INDICII NIVELULUI PRODUCȚIEI DE ACID SULFURIC DE CONTACT ÎN PERIOADA 1951 — 1956

Anii	Uz. „Gh. Gheorghiu Dej"		Fabrica „Petru Poni"		F. A. S. nr. 2		C. C. „I. V. Stalin"		Total pe sector	
	P	R	P	R	P	R	P	R	P	R
1951	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	—	—	100,0	100,0
1952	106,8	98,8	122,1	91,3	90,1	100,8	—	—	108,5	105,4
1953	100,3	106,7	172,9	97,8	97,7	102,5	100,0	100,0	141,1	113,8
1954	110,1	97,8	144,2	87,8	104,6	99,2	212,7	343,8	154,7	132,7
1955	111,8	105,7	206,8	209,2	198,4	116,0	248,8	368,6	181,8	185,7
1956	113,3	78,1	230,7	225,8	120,5	142,0	272,2	395,5	199,3	188,3

Din analiza producției pe întreprinderile producătoare, licii respectivi arată unele dinamici descrescătoare în d izolat, însă producția prezintă în anasamblul ei — o ie net ascendentă față de anul 1951.

La finele anului 1956, întreprinderile „Gh. Gheorghiu-Dej" „1 Mai" datorită ponderii lor mari în cadrul sectorului, contracarat creșterea importantă a producției obținute Uzina C.M.Zlatna, a cărei producție a crescut de aproxitiv patru ori în raport cu anul 1951, ceea ce a determat ca producția pe întregul sector a acidului sulfuric de neră să prezinte un spor de numai 29,7 % față de anul 1951. În ce privește acidul sulfuric obținut prin metoda de con-t, ponderea importantă a combinatului „I.V.Stalin" și Uzinelor „Petru Poni" a determinat ca în anul 1956 să se țină, pe întregul sector, o creștere a producției aproape blă față de anul 1951.

Din însumarea datelor privind ambele sorturi ale producși de acid sulfuric, obținem următoarea dinamică generală :

Anii	P	R
1951	100,0	100,0
1952	112,7	99,6
1953	132,1	114,1
1954	146,3	123,0
1955	156,9	153,7
1956	168,7	159,8

Astfel, în timp ce sporul planificat al producției anului 56 — în raport cu anul 1951 — a fost de 68,7 %, cel efectiv lizat a fost de numai 59,8 %. Acest fenomen se reflectă, altfel după cum se poate vedea în cele ce urmează, și în licele mediu efectiv de folosire a capacităților de producție, re — pe ansamblu este inferior celui planificat.

Acid sulfuric de cameră

	Prod. plan. / cap. prod.	Prod. real. / cap. prod.
.Gh.Gheorghiu Dej	100,0	95,3
. 1 Mai	80,3	86,4
. C.M.Zlatna	99,2	96,2
C.nr.2	78,3	84,2

Acid sulfuric de contact

. Gh.Gheorghiu-Dej	100,0	71,0
. Petru Poni	91,6	94,4
A.S. nr.2	74,9	89,4
C. I.V.Stalin	90,7	95,4
Întregul sector	90,0	89,1

În anul 1956, pe întregul sector, indicele mediu de utilizare nificat a fost de 90,0 %, cel efectiv atingînd, în raport cu pacitatea totală a instalațiilor, numai 89,1 %.

În cursul anului 1957, aceste date prezintă alte caracteris- datorită măririi capacității întregului sector cu circa 33 % ca urmare a intrării în funcțiune a noilor instalații la Uzinele „21 Decembrie".

Pentru o mai justă caracterizare a rezultatelor obținute, menționăm că sporul producției din perioada primului cincinal s-a făcut pe seama intrării în funcțiune a unor instalații noi la întreprinderile „Petru Poni", F.A.S. nr.2 și U.C.M.Zlatna, cum și a unei noi unități de producție la Combinatul Chimic I.V.Stalin".

După trecerea în revistă a datelor de producție, se impune studierea dinamicii prețului de cost a celor două sorturi ale acidului sulfuric în perioada 1951 — 1956.

Fenomenul care s-a manifestat în cursul primului plan cincinal și chiar în primul an al celui de-al doilea cincinal a fost faptul că, deși producția a crescut în ritmul arătat mai sus, prețul de cost al acidului sulfuric a crescut și el de la an la an, atingînd în raport cu anul 1952, depășiri între 11,7 % și 65,7 %. Pentru a ilustra aceste creșteri, ne-am servit — în prezentarea datelor — de două feluri de indici, și anume :

a) indicii în lanț (Kl), în care cifrele respective arată creșterile procentuale în raport cu anul precedent (de exemplu 1952 față de 1951, 1953 față de 1952 etc.) formula utilizată fiind :

$$K_n^l/n-1 = \frac{Nn}{Nn-1},$$

în care :

K_n^l reprezintă indicele de lanț al anului n,

iar $n-1$ — anul precedent anului n ;

b) indicii de bază (Kb), în care s-a luat drept bază de comparație anul 1952, ca fiind anul cînd evidențele pot fi socotite un punct de plecare pentru analiza fenomenelor și față de care a fost raportată întreaga perioadă a anilor 1951 — 1956.

Formula utilizată este :

$$K_n^b/0 = \frac{Nn}{Nn-o},$$

în care :

K_n^b reprezintă indicele de bază al anului n,

iar o — anul de bază 1952.

În tabelele 3 și 4, se arată variația acestor indici.

O ilustrare mai completă a diferitelor niveluri ale prețului de cost privind unitățile analizate ne-o oferă variația acestora în jurul mediei ponderate pe anul 1956 în întregul sector.

Pe întregul sector, media ponderată a prețurilor celor două sorturi ale acidului sulfuric a rezultat din următorul calcul :

$$P = \frac{q'p' + q''p'' + \cdots + q^n p^n}{q' + q'' + \cdots + q^n},$$

în care : q' reprezintă cantitățile întreprinderii A ;
p' — prețul întreprinderii A ;
q'' — cantitățile întreprinderii B ;
etc.

Tabela 3

VARIAȚIA INDICILOR RITMULUI DE CREȘTERE AL PREȚULUI DE COST UNITAR AL ACIDULUI SULFURIC DE CAMERĂ (ÎN PERIOADA 1951 — 1956)

Anii	Uz. „Gh. Gheorghiu Dej"		Uz. „1 Mai"		Uz. C. M. Zlatna		C. C. nr. 2		Media ponderată pe sector	
	Kl	Kb	Kl	Kb	Kl	Kb	Kl	Kb	Kl	Kb
1951	100,0	86,7	100,0	91,9	100,0	100,0	100,0	81,6	100,0	84,6
1952	115,2	100,0	108,9	100,0	100,0	100,0	122,6	100,0	118,2	100,0
1953	122,9	122,9	125,0	125,0	202,5	202,5	86,9	86,9	111,7	111,7
1954	138,4	170,1	134,3	168,0	71,8	145,3	118,5	103,0	128,3	143,3
1955	90,0	153,3	114,5	192,4	113,9	165,5	105,8	109,0	105,6	151,4
1956	95,8	162,9	87,4	168,2	110,9	183,4	107,7	117,4	104,8	158,6

Tabela 4

VARIAȚIA INDICILOR RITMULUI DE CREȘTERE AL PREȚULUI DE COST UNITAR AL ACIDULUI SULFURIC DE CONTACT (ÎN PERIOADA 1951 – 1956)

Anii	Uz. „Gheorghiu Gh. Dej"		Uz. „Petru Poni"		F.A.S. nr. 2		C.C. „I. V. Stalin"		Media ponderată pe sector	
	Kl	Kb	Kl	Kb	Kl	Kb	Kl	Kb	Kl	Kb
1951	100,0	91,9	100,0	101,5	100,0	97,3	—	—	100,0	96,3
1952	108,8	100,0	98,6	100,0	102,8	100,0	—	—	103,9	100,0
1953	133,0	133,0	128,8	128,8	108,8	108,8	100,0	100,0	129,6	129,6
1954	134,9	179,5	139,4	179,5	102,3	111,3	96,7	96,7	127,8	165,7
1955	96,6	173,4	82,0	147,2	139,5	155,3	88,3	85,4	97,7	161,8
1956	114,0	197,6	97,6	143,6	88,1	136,9	93,4	79,7	99,1	160,4

Din analiza acestor cifre, rezultă o altă concluzie, și anume aceea că abaterile nivelurilor prețului de cost unitar al diferitelor întreprinderi sînt destul de apreciabile în raport cu media ponderată a sectorului. Observația este valabilă atît în ce privește prețurile planificate, cît și în ce privește prețurile realizate, după cum reiese din tabelele 5 și 6.

Tabela 5

VARIAȚIA PREȚULUI DE COST FAȚĂ DE MEDIA PONDERATĂ PE SECTOR ÎN ANUL 1956

Întreprinderea	Acid sulfuric de cameră			Acid sulfuric de contact		
	Planificat	Realizat.	Coef. de realizare	Planificat	Realizat	Coef. de realizare
	(I *pl*)	(I *r*)*)	$\frac{Pr^{**})}{P\ pl}$	(I *pl*)	(I *r*)	$\frac{Pr}{P\ pl}$
„Gh. Gheorghiu Dej"	88,7	101,7	127,3	73,6	90,4	130,4
Uz. „1 Mai"	121,5	104,2	95,1	—	—	—
Uz. C. M. Zlatna	119,1	116,1	108,0	—	—	—
C. C. nr. 2	92,5	88,6	106,2	—	—	—
Uz. „Petru Poni"	—	—	—	111,2	106,0	101,1
F. A. S. nr. 2	—	—	—	106,9	100,6	96,5
C. C. I. V. Stalin	—	—	—	102,3	95,8	99,4
Media ponderată pe sector:	100,0	100,0	110,9	100,0	100,0	106,1

*) I *pl* și I *r* reprezintă raportul prețului de cost planificat și realizat față de media ponderată pe sector, luată drept 100;

**) $\frac{Pr}{P\ pl}$ este raportul dintre prețul de cost realizat și cel planificat la intreprinderile respective și la media ponderată pe sector.

Această variație denotă diferențieri apreciabile între productivitatea instalațiilor diferitelor întreprinderi, gradul diferit de însușire a tehnicii cum și diferențieri importante în ce privește organizarea producției, a aprovizionării și a surselor de achiziție, a mijloacelor de transport, a regimului de economii etc.

Astfel, în anul 1956, la acidul sulfuric de cameră, s-au înregistrat depășiri, față de prețul mediu ponderat al sectorului, la Uz.„Gh.Gheorghiu Dej", cu 1,7%, la Uz. „1 Mai" cu 4,2% și la Uz.C.M. Zlatna cu 16,1%. S-a plasat sub media sectorului C.C.nr. 2. 11,4%, iar la acidul sulfuric de contact, au avut depășiri ale prețului de cost mediu ponderat al sectorului, Uz.„Petru Poni" cu 6,0%, F.A.S. nr. 2 cu 0,6%. Au realizat prețuri de cost inferioare mediei ponderate a sectorului: Uz.„Gh.Gheorghiu Dej" cu 9,6% și C.C. „I.V.Stalin" cu 4,2%.

În raport cu prețurile planificate pe anul 1956, ale întregului sector au fost înregistrate depășiri de 10,9% la acidul sulfuric de cameră și de 6,1% la cel de contact.

Fenomenul nu este izolat și necesită aprofundarea complexă a tuturor cauzelor care generează această situație, cu atît mai mult cu cît el prezintă un caracter de stabilitate în cursul primului cincinal, ceea ce a condus la creșterea prețului de cost al acidului sulfuric de la an la an.

Din analiza comparativă a structurii prețului de cost pe cele două perioade (1956 față de 1952) pe articole de calculație (tabela 6), rezultă că, în timp ce în anul 1952 — materiile prime și materialele dețineau o pondere mare față de prețul de cost unitar (Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej" cu o minimă de 30,3%, iar U.C.M. Zlatna cu 56,6%), în anul 1956 acest coeficient de structură oscilează între o minimă de 26,4% (Intreprinderea „Gh. Gheorghiu Dej") și o maximă de 46,8% (Uzinele C.M.Zlatna).

Tabela 6

COMPARAȚIA COEFICIENȚILOR DE STRUCTURĂ PRIVIND ARTICOLELE DE CALCULAȚIE ALE ACIDULUI SULFURIC DE CAMERĂ ȘI DE CONTACT

Produsele cu specificarea întreprinderilor	Materii prime și materiale			Combustibil, apă și energie tehnologică			Salarii directe și contribuții			Chelt. sect. de fabricație			Chelt. gen. ale întreprinderii			Total
	Coef. struct.			Coef. struct.			Coef. struct.			Coef. struct.			Coef. struct.			Coef. struct.
	1952	1956	+ sau — %	1952	1956	+ sau — %	1952	1956	+ sau — %	1952	1956	+ sau — %	1952	1956	+ sau — %	1952 1956
Acid sulfuric de cameră																
„Gh. Gheorghiu Dej"	53,7	26,4	−50,8	5,1	11,7	+129,4	8,7	5,3	−39,1	21,1	46,5	+120,4	11,4	10,1	−11,4	100,0
„1 Mai"	42,4	33,0	−22,2	5,9	8,7	+ 47,4	11,3	4,7	−58,4	21,3	45,8	+115,0	19,1	8,3	−56,5	100,0
Uz. C.M. Zlatna	56,5	46,8	−17,2	5,7	4,6	− 19,3	7,7	2,6	−66,2	18,3	39,6	+116,4	11,8	6,4	−45,8	100,0
C. C. nr. 2	41,1	35,9	−12,7	10,3	4,3	− 58,3	5,0	4,6	− 8,0	41,3	51,6	+ 24,9	2,3	3,6	−56,5	100,0
Acid sulfuric de contact																
„Gh. Gheorghiu Dej"	30,3	26,7	−11,9	9,7	11,6	+ 19,5	7,1	5,8	−18,3	42,1	45,7	+ 8,6	10,8	10,2	− 5,6	100,0
„Petru Poni"	52,7	36,8	−30,2	5,6	8,6	+ 53,6	4,2	3,0	−28,6	28,5	42,0	+ 47,3	9,0	9,6	+ 6,7	100,0
F.A.S. nr. 2	44,9	38,9	−13,4	9,9	12,4	+ 25,3	11,3	2,0	−82,3	22,4	31,7	+ 41,5	11,5	15,0	+30,4	100,0
C. C. nr. 1	25,1 *)	33,3	+32,7	3,6 *)	5,7	+ 58,3	8,9 *)	5,2	−41,6	41,7 *)	43,6	+ 4,5	20,7 *)	12,2	−41,1	100,0

*) Anul 1953

La celelalte articole de calculație — combustibil, apă și energie tehnologică — ponderea cheltuielilor a oscilat în 1952 între o minimă de 5,1% și o maximă de 10,3%. În anul 1956, minima înregistrată a fost de 4,3%, iar maxima de 12,4%.

Salariile și contribuțiile au variat în 1952 între 5,0% și 11,3%, iar în 1956 între 2,0% și 5,8%.

Un articol de calculație deosebit de important îl prezintă cheltuielile secțiilor de fabricație, avînd coeficienții de structură în 1952 cuprinși între minimum 18,3% și maximum 42,1%, iar în 1956 între minimum de 31,7% și un maxim de 51,6%.

Cheltuielile generale ale întreprinderii au fost cuprinse în 1952 între 2,3% (C.C.nr.2) și 20,7% (C.C.„I.V.Stalin"). În 1956, coeficienții respectivi au fost de 3,6% (C.C.nr.2) și 15,0% (F.A.S. nr.2).

Modificările procentuale survenite în structura anului 1956, față de anul de comparație 1952, arată că, în timp ce cheltuielile pentru materii prime și materiale au scăzut în mod relativ, creșterile cele mai masive au fost înregistrate la cheltuielile secțiilor de fabricație, fără excepție.

Din această prezentare rezultă, deci, că în structura prețului de cost al acidului sulfuric, ponderile cele mai importante revin materiilor prime și materialelor de bază, cum și cheltuielilor secțiilor de fabricație, direcții în care trebuie îndreptate eforturile de reducere.

La elementul materii prime și materiale, de pildă, trebuie semnalată influența a doi factori, și anume: respectarea consumurilor specifice și nivelul prețurilor de achiziție. Respectarea unor consumuri specifice economice derivă din buna gospodărire a întreprinderii, a măsurilor tehnico-organizatorice, a calității instalațiilor, a materiilor prime, cum și a cadrelor. Nivelul prețurilor de achiziție nu depinde de întreprindere, cu excepția acelor cheltuieli neeconomice ce încarcă prețul de achiziție, ca: transporturile pe trasee lungi, manipulările numeroase etc. Trebuie menționat că folosirea unei materii prime necorespunzătoare (de exemplu: pirită cu conținut de sulf mai mic de 40%) duce la urcarea costurilor, datorită atît transportului unei cantități mărite de material neutilizabil, cît și pierderilor mărite de sulf în cenușe. De aceea, acești factori trebuie luați în considerare de către colectivul fiecărei întreprinderi, atît cu ocazia analizării prețului de cost, cît și cu ocazia analizei critice efectuate de către toate organele tehnico economice de coordonare și de control.

Nivelurile atît de diferite ale prețurilor de cost au fost determinate de condițiile diferite de producție ale întreprinderilor analizate și, uneori, și de lipsa de control din partea organelor tutelare în ce privește modul de întocmire a planului prețului de cost.

De pildă, normele de consum de materiale, manopera și cheltuielile de secție, luate ca bază la întocmirea planului prețului de cost, prezintă diferențieri pe întreprinderi, așa cum se arată în tabelele 7 și 8.

Chiar aceste consumuri specifice, mărite față de datele din literatura de specialitate, au fost depășite la mai toate fabricile în 1956 — 1957, așa cum rezultă din tabela 9.

Dacă ne referim numai la unele cazuri mai semnificative ale anului 1956, vedem că — aproape fără excepție — consumurile specifice cu ponderea cea mai mare în produs au fost depășite, nu numai față de acelea indicate în literatură, care pînă la un anumit punct ar putea fi calificate drept teoretice față de condițiile existente, dar chiar față de cele prevăzute în planurile respective ale întreprinderilor, în care caz se presupune că, la întocmirea planurilor, s-a ținut seamă de posibilitățile existente.

Consumurile specifice planificate au prezentat în 1956 devieri mai importante la pirită pînă la 16,2%, la energie electrică pînă la 28,3% etc.

Tabela 7

NORMELE DE CONSUM ȘI COSTURILE PLANIFICATE PE TONĂ DE ACID SULFURIC DE CAMERĂ

Specificația	U/M	„Gh. Gheorghiu Dej"	„1 Mai"	Uz. C. M. Zlatna	C.C. nr. 2	Consum conform datelor din literatură
Pirită 40%	t/t	1	1	0,975	1,050	0,890
Acid azotic	kg/t	19	26	40	44	8—10
Energie electrică	kWh/t	51	68	16	35	57
Salarii directe	lei/t	31	37	18	31	—
Cheltuieli secții fabricație	lei/t	170	246	185	331	—

Tabela 8

NORMELE DE CONSUM ȘI COSTURILE PLANIFICATE PE TONA DE ACID SULFURIC DE CONTACT

Specificația	U/M	„Gh. Gheorghiu Dej"	„Petru Poni"	F. A. S. nr. 2	Consum conform datelor din literatură
Pirită 40%	t/t	1	1,120	1,069	0,970
Energie electrică	kWh/t	57	104	108	105
Apă industrială	m³/t	35	40	60	50
Salarii directe	lei/t	28	21	18,5	—
Cheltuieli secții fabricație	lei/t	202	319	216	—

Prin nerespectarea consumurilor specifice planificate de pirită, s-au consumat în plus 2 348 t sulf flamabil, echivalent cu 5 940 t acid sulfuric M.H., în valoare de circa 3 840 mii lei.

Referindu-ne la procesele tehnologice pe diferitele faze, în scopul delimitării punctelor unde sînt provocate pierderile de sulf, în urma bilanțului general pe anul 1956, au rezultat pierderi de circa 30,0 — 53,4%, însumînd peste 10 000 t de sulf. Aceste pierderi au avut loc în secția de acid sulfuric, exprimarea lor procentuală reprezentînd raportul dintre cantitățile de sulf pierdute față de sulful transformat în produse, așa cum reiese din tabela 10.

Printre cauzele care au determinat depășirile consumurilor specifice, citățm următoarele:

a) Depozitarea necorespunzătoare a piritei. Astfel, la Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej", C.C.nr.2, Uzinele „1 Mai" etc, pirita flotată este depozitată sub cerul liber, de-a lungul liniei ferate. Numai la Uzinele „Petru Poni" s-au pierdut în 1956, din cauza depozitării necorespunzătoare și a manipulărilor suplimentare, circa 180 t de pirită, în valoare de circă

Tabela 9

CONSUMURI SPECIFICE DEPĂȘITE FAȚĂ DE DATELE DIN LITERATURĂ ÎN PERIOADA 1956—1957

Specificația	U/M	„Gh. Gheorghiu Dej" contact		„Gh. Gheorghiu Dej" cameră		„1 Mai" cameră		C. M. Zlatna cameră	
		P	R	P	R	P	R	P	R
Pirită 40%	t/t	1,000	1,125	1,000	1,042	1,087	1,232	0,975	1,155
Acid azotic	kg/t	—	—	19	23	26	20 (0,004 azotat)	40	51
Energie electrică	kWh/t	57	73	51	57	68	52	16	14
Apă	m³/t	35	36,7	35	34	—	—	—	—

70 000 lei, peste cantitatea de 430 t considerată ca pierdere admisă.

În aceeași uzină, ca urmare a recepționării defectuoase, s-a plătit în plus cantitatea de circa 2 mii t de pirită bulgări, în valoare de circa 280 mii lei.

Tabela 10

BILANȚUL GENERAL AL SULFULUI PE ANUL 1956

	„Gh. Gheorghiu Dej" %	Uz. Petru Poni %	Comb. Chimic nr. 2 %	Uz. „1 Mai" %	Uz. C.M. Zlatna %
Intrări					
Sulf intrat în secția acid sulfuric	71,5	97,0	90,2	39,2	86,2
Sulf intrat în secția metalurgică	28,5	3,00	9,8	60,8	13,8
	100	100	100	100	100
Ieșiri					
Sulf transformat în acid sulfuric și alte produse	38,0	71,8	69,4	24,2	55,9
Sulf pierdut în sectorul metalurgic prin prelucrarea materialelor crude	28,5	—	6,3	60,8	13,8
Sulf pierdut în sectorul metalurgic din materialul prăjit în secția acid sulfuric	13,2	—	3,5	6,4	7
Sulf pierdut în diverse puncte ale instalației de acid sulfuric	20,3	28,2	20,8	8,6	23,3
Total sulf ieșit:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Sulf pierdut în secția acid sulfuric raportat la sulful transformat în produse	53,4	39,2	30,0	35,4	41,6

b) Nerespectarea procesului tehnologic, care contribuie — în mare măsură — la consumuri mărite de materii prime și auxiliare. De pildă, se lucrează cu pirită cu granulație de 6—10 mm, în loc de 3—4 mm, ceea ce duce la o prăjire insuficientă (Uzinele „Petru Poni"); sau se încarcă în cuptoare cantități mai mari decît se pot arde în condiții bune (C.C.nr.2, Uzinele „Petru Poni").

Ardere incompletă, pierderi de SO_2 și variații mari de SO_2 în gaze se produc și din cauza defectării și a ruperii frecvente a axelor și a brațelor, într-un cuvînt din cauza funcționării anormale a cuptoarelor, ca urmare a răcirii insuficiente. Temperatura aerului de răcire variază între 300 — 470°C față de 200 — 260°C admis.

În anul 1956, la Uzinele „Gh. Gheorghiu Dej", față de un conținut admis de 5 și de 16% de S în cenușă, la prăjirea piritelor, respectiv a concentratelor zincoase, s-a realizat 7%, respectiv 19% și, în consecință, o pierdere de circa 650 t de sulf flamabil, echivalent cu 1 620 t acid sulfuric. Asemenea pierderi au fost și la Uzinele „Petru Poni", C.C.nr.2, Uzinele „1 Mai", însumînd peste 1 000 t de sulf, echivalent cu circa 2 500 t acid sulfuric în valoare de peste 2 milioane lei.

Randamentul scăzut al filtrelor electrice uscate, care au lucrat cu tensiuni reduse, a dus la desprăfuirea incompletă a gazelor sulfuroase, la înfundarea turnurilor Glover, la micșorarea capacității de răcire a răcitoarelor și la pierderi de acid sulfuric în nămolul depus în decantoarele de la turnurile de spălare. De exemplu, la Uzinele „Petru Poni" s-au pierdut — din această cauză — în 1956, circa 800 t acid sulfuric, în valoare de circa 560 mii lei.

Pierderi de acid au loc și în condensatul apos de la instalațiile de concentrare a acidului de cameră. Față de limita maximă de 50 g/l, s-a găsit — de exemplu — la Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej" 87 — 248 g/l.

Alte defecțiuni în ce privește respectarea procesului tehnologic au fost determinate de regimul de temperatură. Astfel, în unele perioade, diferența de temperatură dintre prima și ultima cameră de plumb a fost de 2—7°C, față de 20°C prescrise (Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej"), în timp ce la Combinatul Chimic nr.2, la aceeași cameră, temperaturile variază pînă la 44°C, față de 5°C admis.

La instalațiile de cameră, nerespectarea parametrilor tehnologici a determinat funcționarea defectuoasă și depășirea consumurilor specifice planificate de acid azotic. Reflectarea acestui fenomen negativ a dus la creșterea prețului de cost în mod apreciabil, atît la Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej", cît și la Uzinele „1 Mai."

În tabela 11, se arată care au fost parametrii tehnologici necorespunzători la instalațiile de acid sulfuric de contact, care au avut influență directă asupra nivelului prețului de cost al întreprinderilor menționate.

c) Defecțiuni organizatorice ca, de pildă, neefectuarea controlului în legătură cu consumul de materiale, necîntărirea materiilor prime introduse în fabricație, lipsa unor evidențe organizate. Toți aceștia sînt factori secundari care se reflectă, de asemenea, în mod negativ în nivelul ridicat al prețului acidului sulfuric.

d) Funcționarea în gol a unor utilaje, mărirea rezistenței hidraulice a traseului de gaze și opririle frecvente ale instalațiilor duc la creșterea consumului de energie electrică și de apă. Astfel, la Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej", în 710 ore de funcționare neproductivă a cuptoarelor de prăjire, s-au consumat în 1956 circa 29 000 kWh.

Asupra nivelului ridicat al prețului de cost, a mai influențat folosirea incompletă a capacității de producție a instalațiilor. După calculele făcute, pe lîngă faptul că volumul cheltuielilor de producție a fost repartizat asupra unui cuantum redus de tone produse, ceea ce echivalează cu un preț de cost ridicat, nu de mai mică importanță este faptul că economia țării a fost lipsită de aproape 2 500 t de acid sulfuric.

Tabela 11

PARAMETRI TEHNOLOGICI NECORESPUNZĂTORI LA INSTALAȚIILE DE ACID SULFURIC DE CONTACT

Întreprinderea	Data	% SO_2 la intrarea în soba		Temperatura în soba de contact				Randament %	
				capac 500 mm		mijloc 1 000 mm			
		Admis	Real	Admis	Real	Admis	Real	Admis	Real
„Gh. Gheorghiu Dej"	10.XII 1956	6,5—7,5	6,72—9,91	450—520	350—550	540—560	420—600	95	84,3—95,5
	22.XII	6,5—7,5	5,87—9,48	450—520	350—600	540—560	520—600	95	90,8—95,7
	12.II. 1957	6,5—7,5	6,92—12,8	450—520	430—570	540—560	460—600	95	86,7—94,9
„Petru Poni"	25.IV. 1956	6—6,4	4,2 —6,6	460—480	485—505	475—495	490—510	90	89,9
	26.XII.	6—6,4	5,8 —6,3	460—480	510	475—495	510	90	87,8—88,7
	21. II.57	6—6,4	5,4 —6,8	460—480	500—540	475—495	510—540	90	87,3—88,2
	22. II.57 sondaj	6—6,4	6,4	460—480	510	475—495	520	90	88

e) Există diferenţe mari între uzine în ce priveşte folosirea catalizatorului la instalaţiile de contact. Astfel, în timp ce la F.A.S. nr.2 şi C.C. „I.V.Stalin" se obţin circa 8 kg acid M.H. pe 1 kg catalizator în 24 de ore, la instalaţiile de la Uzinele „Petru Poni" şi la Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej" s-au obţinut numai 4,7 — 4,8 kg, cu toate că sînt dotate cu acelaşi tip de sobe ca la F.A.S. nr. 2.

Referindu-ne la celălalt factor, nivelul preţurilor de achiziţie, care a influenţat în sens negativ atît preţul de cost de la an la an, cît şi diferenţierile mari dintre uzinele producătoare, este important să remarcăm că, în timp ce tona de sulf achiziţionată de către Uzina „Gh. Gheorghiu-Dej" reprezintă de pildă un cuantum de 100, datorită unei aprovizionări direct din sursă locală, Uzinele „1 Mai" suportă un cost de achiziţie majorat cu 20%, avînd în vedere că materia primă este achiziţionată din regiune de la o distanţă de 5—20 km, iar Uzina C.M.Zlatna suportă un preţ aproape dublu faţă de Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej", cu toate că se aprovizionează în mare măsură din aceeaşi sursă. Sporul de cheltuieli se datoreşte transbordării la Alba-Iulia, atunci cînd se aprovizionează de la Baia-Mare, şi transportului cu carul cu boi, cînd aprovizionarea se face de la flotaţiile din apropiere, folosindu-se în ambele cazuri munca manuală. Suportă, de asemenea, costuri mari de achiziţii întreprinderea „Petru Poni" avînd o depăşire de peste 70% faţă de preţul de achiziţie al întreprinderii „Gh. Gheorghiu-Dej". Mai prezintă depăşiri între 10—30% F.A.S. nr.2, C.C. nr.2, Uzinele „21 Decembrie" şi C.C.„I.V.Stalin".

În ce priveşte acidul azotic, nivelurile preţurilor de achiziţie prezintă o mai mare uniformitate, fiind vorba de un produs industrial.

Din analiza costului curentului electric consumat de către unităţile producătoare, a reieşit că şi acesta prezintă oarecum un caracter de uniformitate, cu excepţia F.A.S. nr.2, care producîndu-l propriu, economiseşte la acest capitol circa 45% faţă de celelalte întreprinderi.

Printre cheltuielile secţiilor de fabricaţie, figurează—cu o pondere apreciabilă — şi elementul „amortizări", care priveşte acele mijloace fixe ce au un caracter nemijlocit cu producţia.

În perioada 1952 — 1956, amortismentele au cunoscut o dinamică continuu crescătoare, marcînd — în unele cazuri — creşteri pînă la 800% (Întreprinderea „Gh. Gheorghiu-Dej"). Aceasta îşi găseşte explicaţia în lucrările masive de investiţii efectuate în acest răstimp, deşi dinamica producţiei a fost inferioară indicilor de creştere ai volumului de lucrări capitale. Ca atare, amortismentele au cunoscut o creştere continuă, care, din punct de vedere economic, nu-şi găseşte un echivalent în creşterea capacităţilor de producţie. In această direcţie, s-a manifestat şi o serie de lipsuri, ca de pildă necorelarea capacităţii de producţie existente la cuptoare cu celelalte faze ale procesului tehnologic la uzinele „1 Mai", ceea ce a determinat ca indicele de utilizare extensiv la cuptorul „Lurgi" să fie de 69,5%, iar la celelalte cuptoare de 14—82%.

Un alt fenomen negativ în legătură cu eficacitatea economică o fondurilor de investiţii cheltuite l-a constituit — la fabrica „Petru Poni"—întîrzierea intrării în funcţiune a unor instalaţii anexe, deşi lucrările de bază erau finisate încă din anul 1954. De asemenea, instalaţia de oleum 60%, terminată în proporţie de 90% încă din anul 1954, nu a fost pusă în funcţiune nici în anul 1957.

Toate aceste aspecte şi altele nu mai puţin esenţiale, au dus la mărirea cotelor de amortizare, care grevează direct asupra preţului de cost.

Calitatea lucrărilor de reparaţii a fost, de multe ori, necorespunzătoare, fiind necesare cheltuieli suplimentare pentru remedierea defecţiunilor; uneori, aceste deficienţe au dus şi la opriri accidentale îndelungate la mai toate uzinele.

La creşterea costurilor de producţie au contribuit şi cheltuielile neproductive. De exemplu: Uzinele „Petru Poni" au plătit, în anul 1956, peste 450 000 lei pentru locaţii la vagoanele cu pirită.

Pentru reducerea preţului de cost al acidului sulfuric, există unele căi valabile pentru întreg sectorul, mijloacele de realizare variind însă de la o instalaţie la alta. Astfel, reducerea consumului specific de pirită se poate realiza la U.I.C. „Petru Poni" printr-o măcinare mai fină, la C.C. nr.2 prin încărcarea reglementară a cuptoarelor, la Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej" prin folosirea gazelor slabe de la prăjirea şi aglomerarea concentratelor etc.

La toate instalaţiile se cere o supraveghere atentă a arderii, folosindu-se aparate de măsură a temperaturii, a debitului de gaze, a concentraţiei de SO_2 în gaze, a conţinutului de sulf în cenuşă etc. La unele uzine, aceste aparate stau nefolosite în magazii, sau trebuie reparate. La toate uzinele, se impune o recepţionare permanentă a materiei prime, o depozitare mai îngrijită şi mecanizarea manipulărilor piritei şi ale cenuşei.

Respectarea regimului de temperatură la camerele de plumb şi menţinerea în limite strînse a conţinutului de nitroză în acidul care iese din turnul Glover contribuie la economisirea acidului azotic, material auxiliar scump.

Reducerea preţului de cost se obţine şi prin ridicarea productivităţii aparatelor fără investiţii costisitoare, cum s-a realizat la F.A.S. nr. 2, şi eliminîndu-se defecţiuni ca la Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej", unde s-a folosit un catalizator cu granulaţie necorespunzătoare.

Buna întreţinere a utilajului contribuie la eliminarea opririlor accidentale, la folosirea completă a timpului de funcţionare şi la reducerea cheltuielilor cu materialele de întreţinere.

Este necesar să se revizuiască filtrele electrice pentru obţinerea unor tensiuni mai mari.

La instalaţiile care concentrează acidul de cameră, trebuie urmărită concentraţia condensatului apos şi folosirea lui la secţia săruri (Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej"), la stropirea turnului de producţie sau la camerele de plumb.

Trebuie valorificate subprodusele şi deşeurile, şi anume trebuie recuperate: acidul din nămolurile de la turlele de spălare, seleniul din nămolurile camerelor de plumb etc.

Buna organizare a echipelor de descărcare şi de încărcare a vagoanelor, cum şi mecanizarea lucrărilor cu volum mare de manoperă elimină în mare măsură cheltuielile neproductive.

Deoarece în instalaţiile de acid sulfuric se lucrează încă diferit în operaţii similare şi nu sînt generalizate unele metode ameliorate de lucru, este indicat să se facă în mod organizat schimb de experienţă între muncitori şi tehnicieni.

O deosebită atenţie trebuie acordată ridicării calificării muncitorilor. Educarea acestora în direcţia aplicării întocmai a regulamentului de fabricaţie şi a economisirii materialelor, cum şi aplicarea strictă a sistemului premial, contribuie — de asemenea — la reducerea cheltuielilor de fabricaţie.

Din analiza efectuată la fabricile de acid sulfuric, rezultă că există suficiente posibilităţi pentru reducerea preţului de cost al acestui produs. Astfel, la Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej" în loc de o depăşire a cheltuielilor cu 13,9% la acidul de contact şi de 6,3% la cel de cameră, se putea realiza o reducere de 13,7%, respectiv 8,4%, iar la Uzinele „1 Mai", faţă de reducerea obţinută de 6,5%, se putea realiza 14,7%.

Este o datorie patriotică a tuturor muncitorilor, tehnicienilor şi inginerilor de la instalaţiile de acid sulfuric să caute şi să găsească metodele şi mijloacele potrivite pentru reducerea cheltuielilor de fabricaţie, contribuind —prin aceasta — atît la îmbunătăţirea nivelului lor de trai, cît şi la creşterea fondului de acumulări socialiste.

I. OBȚINEREA CAUCIUCULUI SINTETIC POLIIZOPRENIC FOLOSIND DREPT CATALIZATOR BUTIL-LITIU ȘI TRICLORURA DE TITAN

O. Solomon și Carmen Ambruș
Laboratorul de chimia și tehnologia produșilor macromoleculari,
Institutul Politehnic București.

Catalizatorii de polimerizare descoperiți de K. Ziegler și colaboratorii [1,3] au permis nu numai polimerizarea etilenei și propilenei la presiune normală, dar și obținerea cauciucului sintetic cu structura 1-4 cis, adică cea a cauciucului natural.

În ultimul timp, au apărut o serie de lucrări cu referire la polimerizarea butadienei și a izoprenului, folosind drept catalizatori: trietilaluminiu și tetraclorura de titan, dispersie de litiu metalic [4—11].

Din analiza datelor de literatură se constată că nu sînt prezentate indicații referitoare la condițiile de lucru pentru polimerizarea izoprenului.

În comunicarea noastră se prezintă primele date în legătură cu folosirea butil-litiului și triclorurii de titan pentru polimerizarea izoprenului.

Butil-litiu a fost sintetizat după metoda lui Gilman [12].

Triclorura de titan a fost obținută prin trecerea tetraclorurii de titan cu hidrogen peste un filament la 700°C. Toți reactivii lichizi necesari reacției de polimerizare au fost în prealabil distilați pe sodiu metalic și introduși în atmosferă inertă. Procesul de polimerizare a fost condus în atmosferă de azot purificat atent de urmele de oxigen. Concentrația izoprenului a fost 25% față de volumul de solvent, care, în cazul nostru, a fost benzenul.

Catalizatorii au fost luați în concentrație de 1,5—2% în greutate față de monomer. Temperatura de reacție a variat între 25 și 40°C. Timpul de polimerizare a variat între 4 și 6 ore. Pe măsura desfășurării procesului de reacție s-a observat o creștere a viscozității mediului de reacție. Poliizoprenul a fost precipitat din soluția benzenică cu ajutorul alcoolului etilic. Consistența produsului de polimerizare a variat de la gel pînă la produs cauciucogen.

S-a constatat că procesul de polimerizare este deosebit de sensibil față de prezența unor impurități, ca de exemplu: oxid de litiu terț., butil-pirocatechină, oxigen.

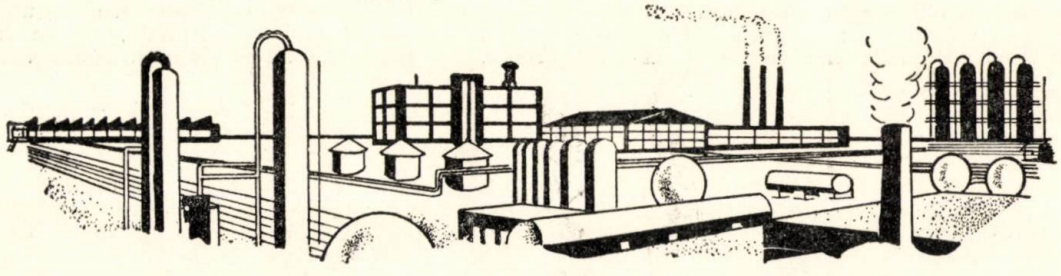
Prezența acestora poate frîna puternic polimerizarea izoprenului în condițiile date. Conform încercărilor noastre de polimerizare, catalizatorul format din butil-litiu și triclorură de titan constituie un agent de polimerizare deosebit de activ.

Modul de lucru și datele referitoare la structura poliizoprenului obținut de noi în condițiile arătate vor fi prezentate detaliat într-o comunicare ulterioară.

Bibliografie

1. Ziegler K. și colab. *Angew. Chem.* 67, 19/20, 541, 1955.
2. Ziegler K, *Angew. Chem.*, 64, 12, 323 , 1952.
3. Ziegler K., Gellert H. T., Zosel K., Lehmkuhl W., *Angew. Chem.* 67, 16, 424, 1955.
4. Natta G., *Angew. Chem.*, 68, 12, 393, 1956.
5. Natta G., și colab., *Chimica e l'Industria*, nr. 2, 124, 1956.
6. Wilke G., *Angew. Chem.* 68, 8, 306, 1956.
7. Horn S. E., jr., Kiell J. P. și colab., *Ind. Eng. Chem.* 48, 4, 784, 1956.
8. Stavely F. W., și colab. , *Ind. Eng. Chem*, 48 ,4, 778, 1956.
9. * * * *Rubber Age*, 78, nr. 1, 99, 1955.
10. * * * *Rubber World*, 131, nr. 4, 526, 1955.
11. Boldăreva I. I., Dolgoplosk B. A., Ivanova L. S., Krol V. A., Reih V. N., *Himiceskaia Nauca i Promîslennosti* 3, T. II, 391, 1957.
12. Gillman, Langham, Moore, *Journal Am. Soc.* 62, 2327, 1940.
13. Schildknecht C. E., *Ind. Eng. Chem.* 50, 1, 107—114, 1958.

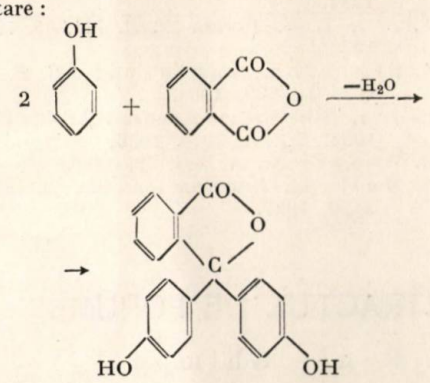
Predat redacției la 14.II.1958



SINTEZA FENOLFTALEINEI PRIN FOLOSIREA ACIDULUI CLORSULFONIC CA AGENT DE CONDENSARE

Fl. Cuiban, St. Cilianu şi Sofia Teodorescu

PREPARAREA fenolftaleinei se bazează pe reacţia de condensare a anhidridei ftalice cu fenol, în prezenţa agenţilor de deshidratare :



Drept agent de deshidratare se utilizează mai ales clorura de zinc anhidră [1]. De multe ori, $ZnCl_2$ anhidră se asociază cu cantităţi mici de Amberlit [2], acid sulfuric de diferite concentraţii [3, 4], acid clorhidric gazos [5], clorură de ftalil [6], $AlCl_3$ [7], acizi sulfonici aromatici [8, 9], $SOCl_2$, SO_2Cl_2, $ClSO_3H$, sulfocloruri aromatice [10]. Se mai folosesc ca agenţi de condensare, acizii sulfonici aromatici [11, 12]. Cu oarecare succes s-a încercat utilizarea $AlCl_3$, $FeCl_3$ [13], $SnCl_2$ [14], BF_3 [15], a tetraclorurii de zirconiu [16], a acizilor alchilsulfonici [17, 18] şi a hidrosilicaţilor de aluminiu de tipul Tonsil sau Franconit [19, 20].

După A. Baeyer se utilizează un exces mare de fenol, iar ca agent de condensare, acidul sulfuric concentrat [21], în care caz, chiar dacă se modifică raportul dintre reactanţi, nu se pot obţine rezultate mai bune decît cele obţinute de Baeyer [22]. Rezultatele slabe obţinute prin acest procedeu se pot explica uşor dacă se ţine seama de posibilitatea de sulfonare a fenolului cu ajutorul acidului sulfuric concentrat.

Fenolul se sulfonează foarte uşor (π-ul de sulfonare la 100°C = 38); şi aici însă, ca de altfel în multe alte cazuri, π-ul de sulfonare nu reprezintă concentraţia reală a acidului sulfuric, corespunzătoare echilibrului de sulfonare, din cauza acizilor sulfonici formaţi în reacţie, care leagă apa rezultată în urma sulfonării.

După cum se constată din literatură şi din experienţă, viteza de condensare a fenolului cu anhidrida ftalică este mult mai mică decît cea de sulfonare a fenolului.

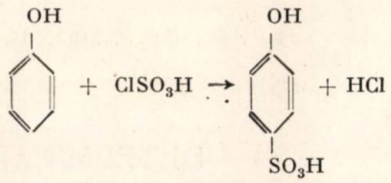
Ca urmare a celor expuse, este greu de presupus că un acid sulfuric de circa 50% (rezultat la atingerea echilibrului în urma sulfonării fenolului) ar mai putea avea capacitatea de deshidratare necesară unui agent de condensare eficace. În urma reacţiei de sulfonare, o parte din fenolul pus să reacţioneze cu anhidrida ftalică este scos sub formă de acid fenol-sulfonic şi îndeplineşte numai rolul de deshidratant.

Randamentul maxim în fenolftaleină este limitat de condiţiile de deshidratare date de π-ul de sulfonare corespunzător fenolului, condiţii care vor fi întotdeauna aproximativ aceleaşi, dacă se utilizează în reacţie un exces suficient de fenol. Aşa se explică de ce, în cazul folosirii acidului sulfuric concentrat, randamentele în fenolftaleină sînt mici, atunci cînd cantitatea de fenol luată în lucru corespunde raportului stoechiometric şi numai lucrînd cu exces de fenol, deci, compensînd fenolul sulfonat, se obţine o creştere sensibilă de randament pentru aceleaşi cantităţi de anhidridă ftalică şi de acid sulfuric.

La sulfonarea fenolului cu acid sulfuric rezultă apă, care scade capacitatea de deshidratare a mediului.

Constatînd că acidul fenolsulfonic anhidru poate juca rolul de agent de condensare, ne-am gîndit să-l preparăm în masa de reacţie cu un alt agent de sulfonare, care să nu modifice capacitatea de deshidratare.

Acidul clorsulfonic este un agent de sulfonare excelent atunci cînd se ia în raport molar egal cu substanţa de sulfonat :



Ca rezultat al reacţiei cu fenol, rezultă numai acid fenolsulfonic şi acid clorhidric, care părăsesc sfera de reacţie.

Reacţia dintre fenol şi acid clorsulfonic este aproape instantanee.

Dacă nu se adaugă o cantitate de fenol suplimentară faţă de cea necesară pentru condensare cu anhidrida ftalică, randamentele sînt slabe. La adăugarea unui exces de circa 1 mol fenol, care este transformat cu circa 1 mol acid clorsulfonic în acid fenolsulfonic, se obţin rezultate bune, ajungînd la un randament de 85% exprimat în fenolftaleină brută.

Este indiferent dacă sulfonarea se execută mai întîi cu fenolul singur şi apoi se adaugă anhidrida ftalică, sau se adaugă acidul clorsulfonic peste amestecul de reacţie, ceea ce întăreşte presupunerea că acidul fenolsulfonic este adevăratul agent de condensare.

Fenolftaleina brută rezultată are un aspect frumos şi se poate purifica uşor prin trecere prin alcalii şi recristalizare din alcool etilic, obţinîndu-se un produs pur, cu un randament total de circa 65—67%.

Procedeul este avantajos din punct de vedere tehnic şi economic, deoarece înlătură prepararea şi manipulările de $ZnCl_2$ anhidră, preţul de cost al agentului de condensare (fenol şi $ClSO_3H$) este mai scăzut, iar timpul de reacţie mai scurt.

Utilizînd şi cantităţi mici de $ZnCl_2$, se poate scădea consumul de fenol şi de acid clorsulfonic.

Partea experimentală

1. Într-un balon cu patru gîturi, cu fund rotund, prevăzut cu agitare mecanică, cu refrigerent ascendent, cu pîlnie de adăugare, cu termometru şi cu dispozitiv pentru captarea HCl gazos, se încarcă 148 g anhidridă ftalică şi 296 g fenol topit. Se încălzeşte pe baia de ulei pînă la 110°C şi se agită pînă la dizolvarea completă a anhidridei ftalice. Se adaugă în picături, timp de trei ore, 130 g acid clorsulfonic, menţinînd temperatura între 110—115°C. Se continuă agitarea şi încălzirea pe baia de ulei, menţinînd temperatura de 115—117°C timp de 20 ore. La sfîrşitul reacţiei, în masa fluidă fierbinte, se adaugă prin picurare circa 500 ml apă fierbinte, agitînd continuu. Se lasă să se depună fenolftaleina şi se decantează lichidul de deasupra. Se mai spală prin decantare cu apă fierbinte şi se filtrează esorînd bine. Se obţin circa 340 g fenolftaleină brută, cu circa 20% umiditate, care se dizolvă în cantitatea teoretic necesară de soluţie de hidroxid de sodiu 5%, se filtrează şi se precipită cu acid clorhidric diluat pînă la reacţie acidă la hîrtie de Congo. Se filtrează,

se spală cu apă distilată, esorînd bine și se usucă la 60—70°C.

Se obțin circa 240 g fenolftaleină gălbuie, care se recristalizează din alcool etilic.

2. În aceeași aparatură se încarcă 148 g anhidridă ftalică, 211 g fenol topit, 34 g clorură de zinc anhidră și la temperatura de 110°C, se adaugă 45 g acid clorsulfonic, în picături, timp de trei ore. Se continuă agitarea și încălzirea încă 30 ore la 115—117°C, apoi se procedează cum s-a descris anterior. Randamentul în produs brut este de 90%, după trecerea prin sare de sodiu de 80—85%; iar după recristalizare din alcool etilic de circa 72—75%.

Bibliografie

1. Herzog W., *C. Zeitung*, 9, 84, 1927.
2. Solazzo R., Goffredo O., Bosisio G., *La Chemica e l'Industria 38*, 509, 1956.
3. Hubacher M., *U.S.P.*, 1.940.494, 1933; *C.Z.I.*, 1390, 1934.
4. * * *, Note din schimbul de experiență cu R.P.U.
5. Copisarov M., *J. Chem. Soc. 117*, 209, 1920.
6. Hubacher M., *U.S.P.* 2168.346, 1939. *C.Z.* II, 3489, 1939.
7. Hubacher M., *U.S.P.* 2192.485, 1940, *C.Z.* I, 929, 1942.
8. Imray O., *Brit. P.* 157.030, 1920; *C.A. 15*, 1727, 19
9. Rispler Al., *U.S.P.* 1.381.503, i *C. A.15*, 3499, 19
10. Gamrath H. R., *U.S.P.* 2.522.939, 1950, *C.A.* 1165, 1951.
11. * * *, D.R.P. 360.691, 1920, Fl, *14*, 719.
12. Rabinovici P. N. și colaboratori, *Brevet* U.R.S 40.345, 1934; *C.Z.* II, 3704, 1935.
13. Ward Ch., *J. Chem. Soc. 119*, 850, 1921.
14. Spitalski E., *Lukașevici* W., *J. Him. Prom. C* II, 753, 1926.
15. Kenna J. F., Sowa F., *J. Am. Chem. Soc. 60*, 1 1938.
16. Krishnamuti P., *J. Madras. Univ.* 1928, *C.Z.* 2156, 1929.
17. * * *, *I. G. Farben Schw. P.* 162.993, 1933, *C.Z.* I., 28 1934.
18. * * *, *I. G. Farben F. P.* 744.205, 1933, *C.Z.* II, 6 1933.
19. Schering-Kahlbaum *A.G. F.P.* 397.505, 19 *C.Z.* I., 129, 1934.
20. * * *, Rheinische Kamfer-Fabrick. *U.S.P.* 1.995.4 1935, *C.Z.* I, 3910, 1936.
21. Baeyer A., *A. 202*, 68, 1880.
22. Molle L., *Ingenieur Chimiste, 10*, 193, 1926. *C.A.* 2470, 1927.

DETERMINAREA APEI DIN EXTRACTUL DE PORUMB

Dr. ing. A. Miss și chim. Renèe Ghimpu

În prima fază de fabricație a amidonului din porumb, boabele de porumb se înmoaie în apă caldă. Apele de înmuiere concentrate în vid, sînt cunoscute sub denumirea de „extract de porumb".

Extractul de porumb este o materie primă foarte importantă pentru biosinteza unor antibiotice (penicilină, streptomicină, aureomicină etc.). Printre alte condiții tehnice se cere ca procentul de apă al extractului să nu treacă peste 40—50%.

În norma internă se prevăd două metode pentru determinarea apei:

1. 2—3 g extract de porumb se amestecă într-un creuzet cu nisip și se usucă la 100—105°C pînă la greutate constantă. Din cauza procentului ridicat de acid lactic (pînă la 30%) [1], reziduul de uscare are consistența unei paste, din care apa se evaporă foarte greu. Din acest motiv, trebuie să încălzim uneori 3—4 zile pînă la greutate constantă.

2. Se diluează extractul de porumb și se determină densitatea cu ajutorul unui picnometru. După o relație empirică se calculează conținutul în apă. Această metodă este foarte neprecisă, avînd în vedere că extractul de porumb conține peste 30 de substanțe, a căror proporție variază de la o șarjă la alta.

În vederea elaborării unei metode simple, precise și rapide, care să înlocuiască metodele folosite în prezent, am efectuat lucrările descrise mai jos.

Partea experimentală

Am încercat să determinăm apa prin antrenare cu vaporii unui lichid organic, nemiscibil cu apa, după principiul metodelor ASTM D95-46, GOST 2477-44, I.P.-74/45, DIN 3656, STAS 24—50 pentru produse petroliere etc.

În acest scop am fiert 10 g extract de porumb într-un aparat pentru determinarea apei, cu 150 ml toluen, pînă ce nu a mai crescut volumul apei antrenate. Comparativ s-a determinat apa prin uscare la 100°C, pînă la greutate constantă.

Rezultatele sînt redate în tabela 1.

Se observă că prin antrenare se obțin rezultate egale sau puțin mai mari decît prin uscare, ceea ce arată că elminarea apei prin antrenare este mai completă decît prin uscare. Reproductibilitatea rezultatelor este satisfăcătoare, devierile maxime de la medie fiind sub ± 1%.

Modul de lucru

Circa 10 g dintr-o probă reprezentativă a extractului porumb se fierb cu 150 ml toluen în aparatura descrisă STAS 24-50. Balonul se încălzește pe o plită electrică prin raze infraroșii. Distilarea se conduce astfel încît tubul refrigerentului să cadă în fiola colectoare 2—4 picătu Se oprește distilarea circa 20 de minute după ce volumul a încetează să mai crească.

Tabela 1

Lot. Nr.	Conținut în apă determinat prin:			
	Uscare %	Antrenare		
		Determinări individuale %	Media %	Devieri de medie
1	50,5	51,0 51,5 49,9	50,8	+0,2 +0,7 −0,9
2	49,5	49,3 49,5 50,1	49,6	−0,3 −0,1 +0,5
3	44,6	45,0 44,8 44,5	44,8	+0,2 0,0 −0,3
4	48,0	48,0	—	—
5	50,3	50,6	—	—

Concluzii

S-a arătat că apa conținută în extractul de porumb poate determina în condiții bune prin antrenare cu tolu

Credem că această metodă poate să înlocuiască cu su metodele folosite în prezent, atît în R.P.R. cît și în alte ț

Bibliografie

1. Miss A., Raianu J., Iliescu St., *Dozarea dului lactic din extractul de porumb* (în curs de publica

OBȚINEREA CARBONATULUI DE CALCIU PRECIPITAT DE CALITATE SUPERIOARĂ

Dr. E. Kimmel și M. Tilică

Carbonatul de calciu joacă astăzi un rol cu mult mai mare, decît în trecut. Concomitent cu dezvoltarea industriei noastre, cresc din ce în ce mai mult cerințele pentru acest material. La început, pentru multe scopuri s-a folosit piatra de var măcinată, apoi creta măcinată, creta sedimentată și la urmă carbonatul de calciu artificial obținut prin precipitare [1, 2, 3].

Domeniile de întrebuințare ale carbonatului de calciu sînt foarte multilaterale, astfel, se întrebuințează în industria cosmetică la fabricarea pudrei de față, pastei de dinți, prafului de dinți etc. [4, 5, 6] în medicina internă, la neutralizarea hiperaciditățiii stomacului, în industria alimentară la neutralizarea vinurilor acide, ca adaos la făină, acoperind astfel, în mod automat necesitatea organismului în calciu, îmbunătățind totodată și calitatea pîinii [7, 8] etc. Se adaugă carbonatul de calciu la hrana animalelor [9] pentru întărirea sistemului osos, obținînd astfel baza pentru dezvoltarea lor. În industria chimică se întrebuințează cu succes în procesele de neutralizare, ca de exemplu la fabricarea acidului lactic, acidului citric, gluconatului de calciu [10, 11] etc., ca ingredient în industria hîrtiei, în industria cauciucului și a maselor plastice, de exemplu, la fabricarea foițelor de țigări [12] și la articole fine de cauciuc pentru scopuri speciale.

Concomitent cu mărirea consumului au crescut și pretențiile puse din partea diferitelor ramuri de industrii în ceea ce privește calitatea carbonatului de calciu precipitat.

Proprietățile fizico-chimice a carbonatului de calciu precipitat fabricat astăzi în țară, sînt precizate în STAS 4290-54, care se referă la calitatea farmaceutică și STAS 1083-54, cuprinzînd calitatea industrială.

Calitatea farmaceutică are o înaltă puritate, însă carbonatul de calciu întrebuințat în industrie, trebuie să corespundă și altor probe, de exemplu, cifra de sedimentare, densitatea aparentă, etc. [4, 13]. Între toate acestea pe lîngă compoziția chimică, cifra de sedimentare este indiciul cel mai important pentru caracterizarea carbonatului de calciu precipitat, pentru o serie de scopuri industriale.

Aprecierea unui carbonat de calciu precipitat, este destul de dificilă. Prin cifra de sedimentare, putem trage concluzia cea mai concludentă în privința finetii materialului etc. Lăsînd aceleași cantități de carbonat de calciu de diferite finețI într-un cilindru gradat să sedimenteze în suspensie apoasă, atunci vom observa că diferite probe în același timp au diferite cifre de sedimentare. De exemplu creta măcinată, STAS 2706-51 are cifra de sedimentare 13—21, carbonatul de calciu de la caustificarea sodei, STAS 1083-54, tip 96, are 38—40, carbonat de calciu precipitat fabricat astăzi în țară, STAS 1083-54, tip 98, are 92—93 și carbonatul de calciu precipitat de calitate superioară, obținut în laborator, are cifra de sedimentare 98—99, conform fig. 1.

Diferite sorturi de carbonat de calciu precipitat de calitate superioară, din străinătate cu indiciu „Levissimum", au o cifră de sedimentare mai mare, fapt care se manifestă pozitiv la întrebuințarea practică.

Încercările noastre, au avut drept scop de a fixa condițiile optime necesare pentru a putea obține un carbonat de calciu precipitat de calitate superioară, cel puțin echivalentă cu a celui din străinătate.

În acest scop, am executat o serie de probe de laborator în diferite condiții, concentrații și temperaturi de precipitare.

Cu scopul de a studia influența concentrației laptelui de var, necesar preparării carbonatului de calciu precipitat s-a procedat în felul următor:

S-au dizolvat pe rînd cîte 100 g var ars de proveniență Pecinicica-Băile Herculane în cîte 1 000 ml apă încălzită la 70°C. Dizolvarea s-a făcut sub agitare continuă, lăsînd apoi soluția să stea cîte o jumătate de oră.

După dizolvare, s-a trecut laptele de var printr-o sită fină de 1 600 ochiuri/cm². S-a completat o probă la 1 000 ml datorită faptului că o parte din apă, în timpul reacției exoterme s-a evaporat; a doua probă s-a diluat la 1 500 ml, a treia la 2 000 ml, iar a patra la 2 500 ml.

Probele de lapte de var de concentrațiile respective s-au trecut în baloane de sticlă și s-a introdus prin barbotare un curent de bioxid de carbon la diferite temperaturi și anume:

Cele patru probe mai sus arătate, s-au carbonatat la 20°C, alte patru probe preparate analog s-au carbonatat la 60°C și alte patru probe la 100°C. Neutralizarea a durat între 2—2½ ore pînă la dispariția coloratiei cu fenolftaleină. Precipitatul filtrat cu ajutorul unei nuce cu vid s-a introdus pentru uscare în etuvă, la o temperatură de 130°C. După uscare, s-a măcinat precipitatul într-un mojar și s-a cernut printr-o sită de 1 600 ochiuri/cm².

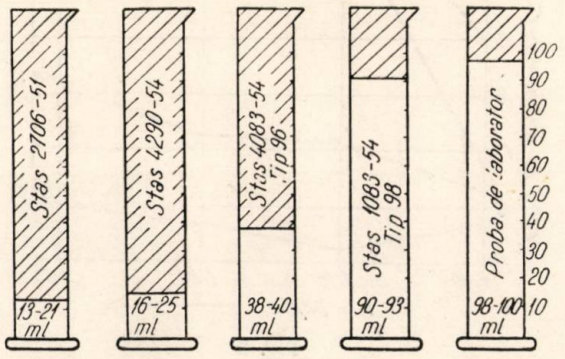


Fig. 1. Cifra de sedimentare în apă în ml.

Făcînd analizele respective, s-a găsit că concentrația cea mai favorabilă este de 2 500 ml și temperatura de precipitare de 100°C. Conduși de aceste rezultate, s-au făcut o serie de precipitări la presiunea de 2 at, adică la temperatura corespunzătoare de 133°C. Filtrarea, uscarea, măcinarea și sitarea, s-au făcut la fel ca la probele de mai sus.

Rezultatele obținute reies din tabela 1.

Densitatea aparentă, cifra de sedimentare, umiditatea și alcalinitatea au fost determinate conform indicațiilor date

Tabela 1

Temperatura de precipitare °C	Concentrația de var în g CaO/ml apă	Densitatea aparentă	Cifra de sedimentare ml	Cifra de sedimentare în alcool ml	Umiditate %	Alcalinitate în % $Ca(OH)_2$
20	100/1 000	0,60	84,0	15,7	0,040	0,062
	100/1 500	0,59	82,0	15,2	0,047	0,060
	100/2 000	0,58	83,0	15,7	0,350	0,051
	100/2 500	0,57	85,2	16,0	0,032	0,059
60	100/1 000	0,44	96,0	16,3	0,120	0,270
	100/1 500	0,44	97,0	17,1	0,260	0,159
	100/2 000	0,37	97,0	17,3	0,260	0,270
	100/2 500	0,39	97,5	18,1	0,220	0,290
100	100/1 000	0,40	98,0	16,7	0,480	0,123
	100/1 500	0,41	98,0	21,7	0,270	0,139
	100/2 000	0,41	98,5	21,7	0,200	0,059
	100/2 500	0,41	99,0	22,5	0,350	0,071
133	100/1 000	0,40	98,5	19,0	0,240	0,054
	100/1 500	0,38	99,0	21,9	0,150	0,060
	100/2 000	0,38	99,5	22,5	0,180	0,060
	100/2 500	0,35	100,0	22,8	0,082	0,079

a metodele de analiză în cadrul STAS-ului 1083-54. Cifra de sedimentare în alcool, probă folosită în unele întreprinderi, s-a determinat măsurînd în ml volumul a 5 g carbonat de calciu în 25 ml spirt rafinat STAS 14—49. După o agitare puternică timp de cinci minute, într-un cilindru cu dop rodat de 50 ml, lăsăm să stea în repaus timp de 12 ore.

După unii autori cifra de sedimentare măsurată în spirt este mai concludentă pentru aprecierea calității carbonatului

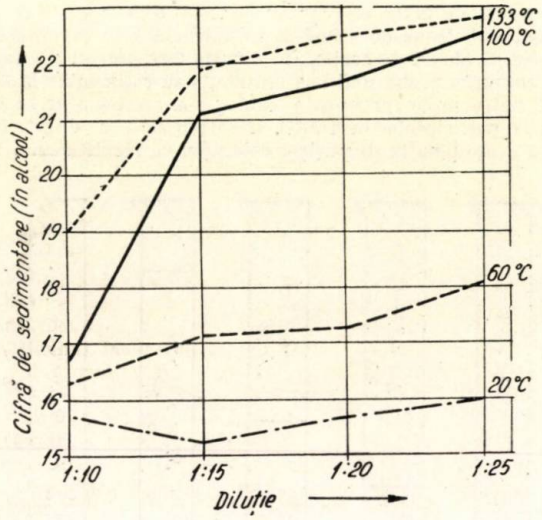


Fig. 2

de calciu, pe cînd în mediu apos rezultatele sînt citeodată denaturate, în urma aglomerării particulelor fine de carbonat de calciu, precum și fenomenelor electrice.

Din tabela 1, se vede că s-au obținut rezultate frumoase, prin precipitarea laptelui de var la temperatura de 100°C și la o concentrație de 100 g var ars la 2 500 ml apă, însă tot

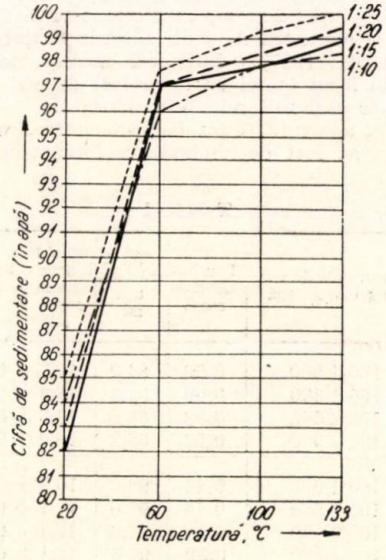


Fig. 3

tabela ne mai spune că rezultatele pe care le-am obținut prin precipitarea laptelui de var la 2 at și la o concentrație de 100 g var ars, la 2 500 ml apă, sînt și mai favorabile decît cele precedente. Reiese deci că finețea carbonatului de calciu precipitat este proporțională cu temperatura la care s-a făcut precipitarea și invers proporțională cu concentrația.

Același rezultat reiese și din fig. 2 care reprezintă raportul dintre cifra de sedimentare și diluții la diferite temperaturi, iar fig. 3 și 4 arată raportul dintre cifra de sedimentare și temperatură la diferite diluții în mediu apos, respectiv alcoolic, Prin comparație din figurile 3 și 4, mai reiese că cifrele de sedimentare măsurate în mediu apos și în alcool sînt diferite și se pot folosi ambele metode pentru aprecierea calității carbonatului de calciu precipitat.

S-au executat analize comparative cu diferite mostre de carbonat de calciu din străinătate și din țară, din producția curentă, conform tabelei 2.

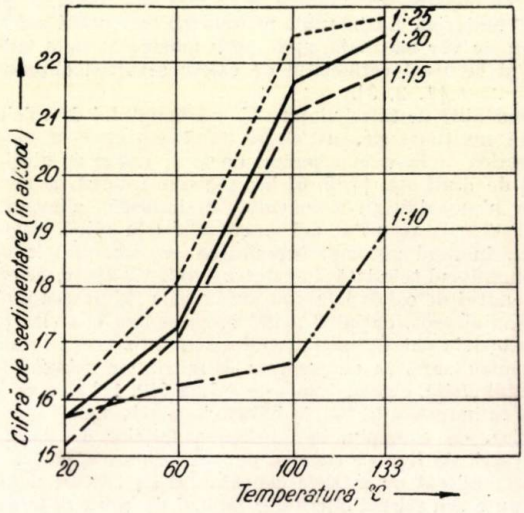


Fig. 4

Comparînd rezultatele obținute prin analizarea mostrelor din țară și din străinătate cu rezultatele analizelor produsului obținut în laborator, se pot constata următoarele: dintre mostrele analizate, de apreciat sînt proba G.W., G.L., F.B., F.Lv. și E.S., care după cifrele de sedimentare — sînt produse superioare. În urma cercetărilor făcute în cadrul acestei lucrări, s-a reușit să se obțină în laborator o calitate de carbonat de calciu superioară celei a mostrelor amintite.

Tabela 2

Mostra	Densitatea aparentă	Cifra de sedimentare ml	Cifra de sedimentare în alcool ml	Umiditatea %	Alcalinitatea în % $Ca(OH)_2$
Din țară	0,36	93,0	17,1	0,75	0,270
G.W.	—	97,5	—	—	0,111
G.L.	0,39	98,0	22,0	0,03	0,001
F.Lv.	—	97,5	21,3	0,03	0,410
F.B.	—	98,5	—	—	0,079
F.La.	—	96,5	16,7	—	0,099
E.S.A.C.	0,63	90,0	7,8	0,15	0,079
E.S.	—	97,0	—	—	—

Bibliografie

1. Tovin I. M., *Glavnîi injener Glavparfumera M.V.P.*, S.S.R., Pișcevaia Promișlennosti S.S.S.R. 1946, p. 32—37.
2. Ullmann F., *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 1929, 3, p. 38.
3. Sturge J., și Sturge E. *The Chemist and drughist*, 1935, p. 334—335.
4. Wilson A. P., *Precipitated Chalk*, 1935, p. 33, 41, 48.
5. Buchneister Ottersbach, *Vorschriftenbuch für Drogisten*, 1933, p. 272, 332—335.
6. Kemény Ellmérné Bródy Maria, *Okl. vegyész, Kozmetikai készitmények elöállitása*, 1943, p. 168, 319, 329—330, 361.
7. Auermann L. E., *Tehnologia Panificației*, 1951, p. 534—536.

8. Keeser Ed., *Med. Welt.* 1943, p. 398—400.
9. Kellner-Fingerling, *Grundzüge der Fütterungslehre*, 1940, p. 62—65.
10. Ullman F., *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 1931, 7, p. 585.
11. Ullman F., *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 1929, 3, p. 446.
12. Vişoiu I., *Revistele tehnice AGIR*, 1948, 6, p. 293—298.
13. Merz A., *Bewertung chemisch gefällter Kreiden nach neuzeitlichen Gesichtspunkten* 1939, p. 6.

DISCUŢII

UNELE OBSERVAŢII PE MARGINEA ARTICOLULUI „INFLUENŢA EXTRACTELOR SULFITATE ASUPRA CALITĂŢII PIEILOR TĂBĂCITE VEGETAL ÎN R.P.R."

Ing. A. Süszer

Articolul de mai sus, apărut în „Culegerea de Referate Piele-Cauciuc-Sticlă" susţinute la cea de a II-a Consfătuire Tehnico-Ştiinţifică a Industriei Uşoare sub semnătura ing. N. Sucitulescu, conţine consideraţii asupra viitorului buchet de tanin. Cu toate că se accentuează că ideile expuse sînt teoretice, la sfîrşitul expunerii se trag unele concluzii practice care interesează îndeaproape industria chimică. Socotim utilă o discuţie atît a premizelor, cît şi a concluziilor acestui interesant articol. El porneşte de la ideea că „una dintre tendinţele cele mai importante ale industriei noastre este aceea de a folosi tananţi sintetici într-o proporţie considerabilă". În sprijinul acestei afirmaţii nu găsim însă nici un argument, dimpotrivă, se arată chiar că acest lucru este foarte riscant şi dificil din punct de vedere tehnic din cauza proprietăţilor dăunătoare ale tananţilor sintetici folosiţi în prezent. În continuare, se descrie pe larg efectul de coroziune al tananţilor sintetici asupra substanţei dermice. Se postulează că trebuie să se fabrice tananţi sintetici de cea mai bună calitate (adică fără acţiune corosivă), fără a arăta calea de urmat. Remarcăm, că tocmai tananţii sintetici obţinuţi din fenol şi β-naftol, recomandaţi de autor, sînt cei care au acţiune corosivă.

Se afirmă, de asemenea, că „industria chimică trebuie să renunţe la extracţia sulfitantă a cojii de molid şi la sulfitarea extractului din lemn de stejar". Pe baza unor consideraţii teoretice, autorul ajunge la concluzia originală, că taninurile vegetale sulfitate „ar trebuie să fie considerate mai degrabă ca nişte sintani de calitate bună decît ca taninuri vegetale".

Lectura articolului tov. ing. Sucitulescu ridică o serie de întrebări, ca de exemplu: de ce există o atît de vădită tendinţă de a folosi cît mai mulţi tananţi sintetici, atunci cînd se expune cu atîtea amănunte pericolul folosirii lor, sau de ce se pronunţă autorul împotriva sulfitării tananţilor vegetali de calitate mediocră, cînd prin sulfitarea lor se obţin tananţi sintetici de bună calitate?

Am putea continua cu întrebări similare, dar — avînd în vedere că singurul scop al lucrării noastre este o încercare de lămurire a problemei — nu vrem să ne pierdem într-o polemică sterilă.

Tananţii sintetici de înlocuire au apărut pe piaţa mondială încă de acum aproximativ 25 de ani. Din practica industrială dobîndită în acest interval de timp, s-a constatat că, la tăbăcirea pieilor grele, aceştia dau rezultatele cele mai bune, în cazul cînd proporţia lor nu depăşeşte 30% din buchet. Dacă această proporţie este depăşită, durata ciclului de fabricaţie trebuie să fie prelungită la circa 6 — 7 luni, iar calitatea pieilor tăbăcite suferă. Aceste deficienţe pot fi prevenite, într-o oarecare măsură, prin folosirea exclusivă a tananţilor nobili în restul buchetului, adică prin folosirea extractului de castan, de mimoză, de valonee şi de quebracho, care trebuie să fie procuraţi din import.

Care este cauza dificultăţilor, ce se ivesc la folosirea exagerată a tananţilor sintetici? Tabela 1, în care sînt comparaţi indicii de tăbăcire şi de fixare ai tananţilor vegetali nobili şi ai tananţilor sintetici cei mai consacraţi la tăbăcirea pieilor pentru talpă, ne dă un răspuns limpede şi fără echivoc la această întrebare.

Răspunsul este că indicii cei mai esenţiali şi în special, valoarea de fixare a tananţilor sintetici rămîn mult în urma celor ai tananţilor vegetali. Numai la extractul de quebracho sulfitat se poate observa o apropiere de indicii tananţilor sintetici, însă totuşi există o atît de mare diferenţă între calitatea extractului de quebracho sulfitat şi a extractelor sintetice, încît sîntem convinşi că orice specialist — inclusiv tov. ing. Sucitulescu — se va pronunţa pentru utilizarea extractului de quebracho sulfitat şi nu pentru tananţii KN sau QE, care, nu numai că sînt inferiori din punct de vedere calitativ, dar în plus costă de trei ori mai mult. Această inferioritate calitativă se manifestă foarte clar şi la analiza de tanin conform STAS, care este identică cu metoda de analiză internaţională, acceptată atît în ţările socialiste cît şi în cele capitaliste, unde tananţii sintetici din cauza comportării lor diferite la tăbăcire dau rezultate complet neconcludente.

Deci, folosirea tananţilor sintetici, actualmente cunoscuţi în buchetul obişnuit într-o proporţie mai mare de 30% este dăunătoare; folosirea lor în combinaţii exclusiv cu tananţi nobili ar cauza o pierdere dublă pentru economia naţională şi anume: sustragerea fenolului şi a naftalinei deficitare de la folosiri importante, unde acestea nu pot fi înlocuite de alte materii prime şi pierderea de devize prin importul mărit al extractelor tanante nobile. Trebuie remarcat, că în democraţiile populare, folosirea β-naftolului, este considerată ca o soluţie provizorie lipsită de rentabilitate, acolo unde nu a fost încă abandonată.

În ce priveşte extracţia sulfitantă, respectiv sulfitarea extractelor vegetale, practica de pînă acum a arătat, că o sulfitare moderată este în folosul procesului de tăbăcire şi există chiar cazuri în care sulfitarea nici măcar nu poate fi evitată. Proprietăţile excelente ale extractului de quebracho nesulfitat sînt bine cunoscute. Totuşi, acest extract nu poate fi folosit ca atare într-un circuit închis, din cauza depunerilor şi viscozităţii prea mari. De aceea, în loc de a renunţa la întrebuinţarea lui, s-a ales un compromis, constînd în obţinerea, prin sulfitarea extractului de quebracho, a unui extract de mare valoare.

Tabela 1

Denumirea tanantului	Indice de tăbăcire în 24 de ore	Valoarea de fixare în 24 de ore
Extract de quebracho nesulfitat	90—100	50—70
Extrat de quebracho sulfitat	60	40
Extract de mimoză	90—100	55—63
Extract de castane	80—88	46—56
Extract de valonee	80—87	40—50
Tanigan extra A	49—66	33
Tanigan extra C	50—58	29
Tanigan extra D	50—55	32
Tanigan extra E	51—62	35
Tanant KN	61—63	41—43
Tanant QE	75—77	36—37

De asemenea, este binecunoscut faptul că, prin extracția sulfitantă a cojii de molid, se poate obține un extract cu randamente mult mărite, cu o viteză de pătrundere mai mare și cu o viscozitate micșorată. Față de aceste avantaje, există totuși dezavantajul că atît valoarea de fixare, cît și indicele de tăbăcire, sînt mai scăzute. Prin conducerea bine dirijată a procesului tehnologic, se poate obține — pe cale de compromis — un extract cu un randament bun, care își păstrează într-o proporție mare proprietățile avantajoase. Aceasta este cazul extractului din coajă de molid indigen, a cărui calitate superioară a fost unanim recunoscută pînă în prezent, la toate consfătuirile comune ale Departamentului nostru cu Departamentul Industriei Ușoare.

Tov. ing. Sucitulescu se pronunță împotriva sulfitării, pe baza unei lucrări recente a lui Blazej și colaboratorii [1], care susține că în ce privește cîștigul în tanin la extracția sulfitantă a cojii de molid, acesta este numai iluzoriu, deoarece surplusul găsit la analiză nu constă în substanțe tanante, ci în alți compuși, absorbiți sau adsorbiți de pulberea de piele. Teoria în sine este foarte interesantă, dar ea pornește de la ipoteza că metoda de analiză internațională nu exprimă just conținutul în tanin al extractelor tanante. Desigur, toți cei ce execută analize de tanin, își dau seama perfect de faptul că metoda actuală este departe de a fi ideală. Totuși, pînă cînd nu se va elabora o metodă mai bună, trebuie să acceptăm definiția actuală, care spune că se consideră ca substanță tanantă acea parte a extractului tanant, care este absorbită de pulberea de piele în condițiile analizei. Așadar, în consecință în stadiul actual al cunoștințelor analitice nu putem fi de acord cu noua noțiune de „substanțe netanante, dar absorbite de piele".

Nu trebuie să uităm că atît tananții vegetali, cît și cei sintetici constau într-un amestec de compuși analogi și omologi și prin urmare ei trebuie să fie priviți ca atare și nu prin prisma fracțiunilor individuale din aceste amestecuri. Unele fracțiuni pot avea însușiri tanante mai avantajoase, altele mai puțin avantajoase; însă totalitatea acestor fracțiuni, adică extractul tanant însuși în ansamblu, are proprietăți cu totul diferite de fracțiunile individuale componente.

Tov. ing. Sucitulescu își exprimă părerea că, din cauza grupelor sulfonice introduse prin sulfitare în molecula tananților vegetali, aceștia devin similari tananților sintetici. Această similitudine s-ar manifesta, pe de o parte, printr-o hidrofilie mărită a pielii tăbăcite și pe de altă parte, prin coroziunea substanței dermice. Această problemă este însă cu totul altfel privită de către doi specialiști cu renume mondial și anume prof. Mihailov (U.R.S.S.) și prof. Stather (R.D.G.), care amîndoi susțin că sulfitarea materialelor tanante vegetale este cu totul diferită de o sulfonare, așa încît prin sulfitare nu se formează acizi tari în substanța tanantă.

De altfel, după cunoștințele noastre, nimeni nu a dovedit încă, pînă în prezent, că grupa sulfonică din substanța tanantă putea să imprime pielii tăbăcite o hidrofilie mai pronunțată decît grupa hidroxilică, de asemenea, prezentă.

În sprijinul celor de mai sus, se dă și o dovadă practică. În cursul experimentării extractului din conuri de molid, s-au executat tăbăciri cu un buchet compus din circa 30% extract din conuri de molid, circa 60% extract din lemn de stejar, iar restul extract de valonee și altele. Cu toate că buchetul a fost constituit din circa 90% extracte sulfitate, talpa rezultată a corespuns întocmai normelor în vigoare, avînd o calitate ireproșabilă, inclusiv absorbția de apă.

Așadar, se preferă grupa sulfonică nevătămătoare din tananții vegetali indigeni, acizilor sulfonici dăunători din tananții sintetici, fabricați din produse intermediare deficitare.

Sîntem cu totul de acord cu acea parte a articolului, în care autorul se pronunță în favoarea prelungirii ciclului de fabricație a pielii pentru talpă, independent de buchetul folosit. Sîntem convinși că — în acest fel — consumatorii vor profita de această îmbunătățire, primind încălțăminte de calitate mai bună.

Deci, pe scurt, concluzia noastră este următoarea: tananți sintetici într-o proporție care nu depășește 30% din buchet; eliminarea folosirii β-naftolului și a fenolului ca materie primă pentru tananții sintetici; extracție sulfitantă, respectiv sulfitarea moderată a extractelor tanante vegetale indigene și prelungirea moderată a ciclului de fabricație a tălpii în interesul consumatorului și deci al economiei naționale.

Bibliografie

1. *Das Leder*, nr. 4/1957.

NOTE

PERSPECTIVA ÎNLOCUIRII COCSULUI CU GAZ METAN LA ARDEREA VARULUI ÎN UZINELE DE PRODUSE SODICE Nr. 2

Ing. Gh. Gross

Candidat în științe tehnice și Laureat al Premiului de Stat

Încercările industriale efectuate la cuptoarele de var de la UPSOM, începute în anul 1949, nu au dus încă, pînă în prezent, la înlocuirea cocsului cu gaz metan.

Părerile specialiștilor sovietici asupra condițiilor de ardere a varului cu antracit sînt în concordanță cu condițiile realizate pentru gaz metan, la încercările de la noi.

Ultimele realizări obținute în industria varului, atît în apus, cît și în Uniunea Sovietică, au demonstrat justețea metodei și a sistemului de ardere, atît cu gaz metan, cît și cu gaz metan și cocs, adoptat la încercările de la UPSOM. Unul din rezultatele cele mai importante ale rea'izărilor de peste hotare este evoluția părerilor specialiștilor din Germania apuseană și din S.U.A., care în ultima vreme, au ajuns la concluzii asemănătoare cu cele de la noi și din U.R.S.S.

Specialistul german H. Eigen a elaborat, în anul 1952, o metodă de ardere combinată a varului, cu cocs și gaz de gazogen, cu recircularea gazelor arse. Prin această metodă, se poate mări producția cuptoarelor de var cu 63—96%. Astfel, un cuptor vertical de 4,5 m diametru, care cu cocs a produs 175 t var în 24 ore, cu combustie mixtă de cocs și gaz de gazogen poate produce pînă la 340 t. Mărimea bulgărilor de piatră încărcați în acest cuptor este de 120—180 mm iar intensitatea lui de ardere atinge 21 t var/m² de secțiune în 24 de ore.

Un alt cuptor cu diametrul de 3 m, alimentat cu piatră de var de dimensiuni sub 120 mm, datorită combustiei mixte cu cocs și gaz de gazogen, asigură o producție specifică de 27 t var/m² de secțiune în 24 de ore, cu alte cuvinte 190 t var în 24 de ore.

Conținutul în CO_2 al gazelor de cuptor, după această metodă, rămîne la fel de ridicat ca și la arderea cu cocs.

În anul 1957, H. Eigen a luat o poziție critică față de necesitatea recirculării gazelor. Astfel, în articolul „Brennen von kleinstückigem Kalkstein im Querstromschachtofen" apărut în revista „Zement-Kalk-Gips" nr. 9/1957, face următoarea constatare: „Ideea cuptorului vertical cu curent transversal s-a născut într-un timp cînd a existat părerea că, în cuptorul cu cocs, nu se poate arde „moale" calcar mărunt

cu 1% reziduu în CO_2". Încă din anul 1955, autorul (H. Eigen) a arătat că se poate arde în cuptor cu cocs, calcar de 20—40 mm cu cocs de 60—80 mm, obţinîndu-se var „moale" (fără supraars) cu o producţie specifică de 1,3 t var/m³ în 24 de ore şi cu o producţie zilnică de 303 t de var pe cuptor. În timp ce un cuptor cu gaz de furnal şi cu recircularea gazelor, cu o producţie zilnică de numai 80 t var necesită, după W. Heiligenstadt, o presiune la ventilator de 10 303 mm col. apă, din care cauză este irealizabil, cuptorul cu cocs cu o producţie zilnică de 303 t var necesită numai o presiune de 800—1 000 mm col. apă la ventilator şi o înălţime utilă de numai 18 m. Aceasta va părea poate surprinzător, totuşi explicaţia este simplă şi anume : în timp ce în cuptorul cu gaze de furnal şi cu recircularea gazelor trebuie să se preseze prin zona de foc 5,94 N m³ gaze de ardere pe kg de var, în cuptorul cu cocs cantitatea de aer este de numai 0,93 N m³ şi cantitatea de gaze arse de numai 1,32 N m³ per kg var, sau cu 78% mai puţin. Avînd în vedere că presiunea este proporţională cu pătratul cantităţii de gaze, este clar că cuptoarele cu cocs necesită numai o fracţiune din presiunea de insuflare necesară cuptorului cu recircularea gazelor, încălzit cu gaze de furnale.

Condiţiile explicate de H. Eigen în anul 1955 au fost cunoscute de către specialiştii romîni încă din anul 1953 şi au fost aplicate cu deplin succes la înlocuirea cocsului cu gaz metan în fabricile de zahăr.

În S.U.A. cuptoarele moderne verticale de var au o producţie de 100 t de var în 24 de ore. Aceste cuptoare au 39 m înălţime constructivă. Diametrul interior este de 4,25 m. Suprafaţa secţiunii zonei de ardere este de 14,4 m². Înălţimea cuvei este de 24 m, din care 19 m este distanţa de la limita superioară a zonei de preîncălzire pînă la limita inferioară a zonei de răcire. Aceste cuptoare funcţionează, de obicei, cu gaze naturale, putînd însă lucra şi cu combustibil lichid. Fiecare cuptor posedă şase injectoare, situate pe circumferinţa cuptorului la aceeaşi înălţime. Arzătoarele de gaz pot fi lesne înlocuite cu injectoare pentru combustibil lichid. Arzătoarele sau injectoarele au cămăşi de răcire cu apă, fiind montate în interiorul cuvei la o adîncime suficientă, în scopul asigurării unei distribuţii uniforme a căldurii pe toată secţiunea cuvei.

Pînă în anul 1956, aceste cuptoare au funcţionat cu recircularea gazelor arse. (Gazele arse au fost absorbite din cuptor de către un ventilator de recirculaţie şi, după o amestecare prealabilă cu gazele naturale, au fost reintroduse la baza zonei de ardere). Începînd din anul 1956, ventilatoarele folosite în trecut pentru recircularea gazelor arse servesc la insuflarea aerului primar, la nivelul arzătoarelor.

În R.D.G. specialiştii germani au ajuns — în anul 1956 — la următoarele concluzii privind dezvoltarea industriei varului :

În viitor, la arderea varului pentru investiţii noi, numai cuptorul vertical, complet mecanizat, poate fi luat în considerare.

Înălţimea cuvei de la extracţia varului pînă la suprafaţa pietrei încărcate depinde de calitatea şi de mărimea pietrei încărcate, de felul combustibilului şi de alţi factori. Diametrul cuptorului este independent de înălţime.

Mărimea diametrului atrage după sine mărirea producţiei cuptorului, totuşi nu este încă recomandabil de a se mări diametrul peste 4 m.

La arderea varului în cuptorul vertical, se întrebuinţează, în general, un cocs dur, sărac în substanţe volatile. Combustibilul nu trebuie să ardă înainte de perfecta ardere a varului. Substanţa combustibilă care se volatilizează sub 900°C se pierde aproape integral, fără folos, în zona de preîncălzire, din care cauză în cuptoarele verticale de var de productivitate mare, înlocuitorii de cocs, în special cărbunii bruni — trebuie să fie evitaţi.

Problema principală pentru dezvoltarea tehnologiei arderii varului reprezintă elaborarea unui arzător central pentru ardere gazului. Trebuie amintită problema arderii directe a varului cu gaze transportate la distanţe mari, avînd în vedere că înnobilarea cărbunilor bruni va da naştere la mari cantităţi de gaze. Arderea cu gaze este extrem de avantajoasă, dînd un var mai bun şi mai curat, datorită lipsei cenuşei ; totodată ca urmare a lipsei gazogenului, constituie un procedeu simplificat.

Cuptorul rotativ nu se întrebuinţează aproape de loc în industria germană de var, pe cînd în S.U.A. el a fost larg răspîndit.

Cuptorul rotativ prezintă avantajul că în el se poate arde materialul mărunt. În Germania, nu s-a putut introduce cuptorul rotativ în industria varului, din cauza costului ridicat şi al consumului mare de combustibil.

În U.R.S.S., exploatarea îndelungată (de 30—40 de ani) a cuptoarelor verticale de var cu focare exterioare de semigaz a dus la concluzia că aceste cuptoare nu pot arde varul uniform, întrucît gazele fierbinţi ridicîndu-se de-a lungul pereţilor cuptorului, unde rezistenţa hidraulică este mai mică, cauzează arderea insuficientă a pietrei de var din centrul cuptorului.

În anul 1946, specialiştii sovietici au experimentat, pe cuptoarele verticale cu focare exterioare de semigaz de la fabrica de var din Sciurovo, îmbunătăţirea condiţiilor de ardere prin adăugare de antracit, amestecat cu piatră de var în cuva cuptorului vertical, în proporţie de 15% raportat la puterea calorifică. Astfel, cuptoarele au funcţionat cu combustie mixtă de 85% semigaz şi 15% antracit în straturi alternative. Rezultatul acestei metode de ardere combinată (semigaz + combustibil solid în straturi) a fost obţinerea de var uniform ars şi mărirea productivităţii specifice de la 600 la 1 000 kg/m³ spaţiu de ardere, în 24 de ore.

În ultima vreme, în U.R.S.S., metoda aceasta de ardere combinată s-a răspîndit la cele mai multe cuptoare verticale cu focare exterioare de semigaz.

La combinatul de materiale de construcţie din Krasnopresnensk-Moscova, s-a obţinut în anul 1956, în condiţii industriale, o productivitate specifică de 2 000 kg de var/m³ de spaţiu de ardere în 24 de ore. Cuptorul are 60 m³ şi funcţionează cu antracit. Condiţiile care au asigurat această productivitate mare sînt următoarele :

1) repartizarea uniformă în cuptor a pietrei de granulaţie diferită ;

2) reducerea mărimii bulgărilor la 25—50 mm şi

3) mărirea debitului aerului insuflat la baza cuptorului, prin mărirea presiunii la ventilator pînă la 600 mm col. apă.

Varul obţinut astfel este de calitate superioară celui din trecut (fără supraarsuri).

Experienţa muncitorilor din Krasnopresnensk a stîrnit un interes mare în rîndul lucrătorilor din industria materialelor de construcţii.

Luînd cunoştinţă de articolul din revista „Stroitelnie Materiali", nr. 8/1956, colectivul fabricii de silico-calcare din Dzerjinsc a hotărît să mărească productivitatea cuptoarelor de var, în care scop a fost construită o instalaţie mecanizată de concasare şi a fost mărit tirajul cuptorului. Rezultatul a fost ridicarea conţinutului activ al varului, de la 75% la 92%, dispariţia aproape completă a supraconsumului de combustibil şi mărirea productivităţii cuptorului.

Folosind experienţa celor din Krasnopresnensk s-a mărit producţia de var şi la alte fabrici.

Recent, Sfatul Tehnic al Ministerului Materialelor de construcţii al U.R.S.S. a ascultat raportul tov. Mocialov, inginerul-şef, al combinatului din Krasnopresnensk, despre modul în care a fost realizată o producţie de 2 000 kg var/m³ de volum util de cuptor, în 24 de ore. Cu mare atenţie au fost ascultaţi lucrătorii industriei chimice invitaţi la şedinţa Sfatului Tehnic. Astfel : Tov. Kiricenko (Giprochim) a remarcat că mulţi lucrători din industria sodei nu au pornit la intensificarea arderii varului, fiindcă s-au temut de uzura rapidă a căptuşelii refractare şi de înrăutăţirea calităţii varului, dar experienţa combinatului din Krasnopresnensk a demonstrat netemeinicia acestor temeri. Tov. Tabunşcikov (Glavchimprom) a referit despre experienţa îmbunătăţirii funcţionării cuptoarelor de var. El a recomandat intensificarea procesului de ardere cu ajutorul măririi insuflării aerului şi al dozării juste a şarjei.

În acest an, în industria sodei se prevede pornirea unui cuptor de var automatizat.

Despre necesitatea folosirii în mod constructiv a experienţei din Krasnopresnensk în funcţie de specificul cuptoarelor de var, a vorbit tov. Demidenko (Ukromproiect).

Profesorul Voljenski a apreciat pozitiv lucrarea celor din Krasnopresnensk.

Candidatul în ştiinţe tehnice H o d o r o v (Giproţement) a explicat experienţa arderii rapide a clincherului în cuptoare verticale din industria cimentului.

Tov. G o l u b k o v (Rostromproiekt) a comunicat că, la elaborarea noilor proiecte de fabrici de var, se iau în considerare ultimele realizări în domeniul intensificării proceselor de producţie.

Sfatul tehnic a recunoscut necesitatea răspîndirii în continuare a experienţei valoroase de ardere intensivă a varului de la combinatul de materiale de construcţii din Krasnopresnensk.

N. P. T a b u n ş c i k o v, în articolul „Puti păvişceniia proizvoditelnosti şahtnih irvestkovîh pecei" din „Himiceskaia promîşlennosti," nr. 5/1957, ajunge la următoarele concluzii:

Calea cu cele mai bune perspective de mărire a productivităţii cuptoarelor verticale de var este lărgirea cuvei cuptoarelor şi intensificarea procesului de ardere, prin mărirea presiunii de insuflare a aerului de combustie.

Intensificarea procesului de ardere pe calea măririi presiunii de insuflare pînă la dublarea producţiei specifice pe secţiune de cuptor trebuie să fie legată de perfecţionarea mecanismelor de încărcare a cuptorului.

Întrebuinţarea aerului îmbogăţit în oxigen la mărirea producţiei se poate recomanda numai în cazul condiţiilor locale extrem de favorabile (existenţa oxigenului ieftin, cuptoare cu înălţime mare etc.). Mărirea productivităţii la ardere cu aer îmbogăţit în oxigen se va limita probabil la 20—25%.

M. S. T a r a s e n k o recomandă, în articolul „O razvitii izvestkovoi promîşlennosti" din revista „Mehanizaţia trudoemkih i tiajelih rabot", nr. 10/1957, următoarele măsuri pentru mărirea productivităţii cuptoarelor verticale de var:

1) introducerea insuflării aerului cu presiune mare, de 400—600 mm col. apă;

2) trecerea la arderea calcarului cu dimensiuni reduse de 25—28 mm;

3) înlocuirea căptuşelii cuptoarelor cu refractare mult superioare;

4) introducerea mecanismelor de încărcare speciale, de tipul celor de la cuptoarele de var de la combinatul din Krasnopresnensk.

Înlocuirea cocsului cu gaz metan în cuptoarele de var nu prezintă dificultăţi tehnice deosebite.

Din compararea puterii calorifice şi a necesarului de aer de combustie, adică din compararea principalelor caracteristici tehnice de combustie în cuptoare a combustibililor întrebuinţaţi la arderea varului, din tabela 1, se vede clar, că gazul metan se aseamănă cu antracitul, cu cocsul şi cu păcura şi se deosebeşte de gazul de generator şi de gazul de furnal înalt.

Pînă în anul 1957, specialiştii noştrii din industria chimică au fost de părere că înlocuirea cocsului cu gaz metan este posibilă, însă nu în cuptoarele existente la UPSOM şi nu după metoda aplicată în industria zahărului.

Tabela 1

Combustibilul	Puterea calorifică inferioară kcal/kg	Necesarul teoretic de aer de combustie Nm^3/kg
Antracit (substanţă combustibilă)	8 425	9,11
Cocs (substanţă combustibilă)	8 025	8,79
Păcură	10 200	11,1
Gaz metan	8 560	9,52 Nm^3/Nm^3
Gaz de generator	1 300	1,14 Nm^3/Nm^3
Gaz de furnal	950	0,762 Nm^3/Nm^3

În articolul „Principii pentru construirea unui cuptor de var încălzit cu gaz metan, care să producă gaze bogate în CO_2" din „Revista de Chimie", nr. 2/1956, I. P e t e u ajunge la următoarele recomandări:

1) recircularea gazelor arse pînă la o proporţie de 7 ori mai mare decît volumul gazului metan;

2) încălzirea suprafeţei exterioare a peretelui cuptorului;

3) preîncălzirea gazelor de ardere ce se recirculă;

4) preîncălzirea aerului pentru combustie.

Sfatul tehnic de la UPSOM a ajuns, în anul 1956, la următoarele concluzii în legătură cu înlocuirea cocsului cu gaz metan: „Considerăm că, pentru tipurile de cuptoare mecanice existente la UPSOM, nu se poate adapta sistemul de ardere cu gaz metan, avînd în vedere dificultăţile cu privire la amplasarea arzătoarelor.

Pentru arderea cu gaz metan, considerăm că este necesară o construcţie specială de cuptoare mecanice".

În ultima vreme, specialiştii noştri au ajuns la concluzia că metoda de ardere din industria zahărului se poate adapta şi la înlocuirea cocsului în cuptoarele de la UPSOM.

În anul 1957, Direcţia Tehnică din M.I.P.Ch. a analizat ultima încercare de ardere cu gaz la UPSOM şi a ajuns la următoarea concluzie: „Deşi experimentarea nu a dat rezultate din cauza arzătorului central, care a fost distrus, totuşi sistemul de ardere a gazului metan în cuptoare verticale, cu arzătoare laterale şi cu arzător central, este bun şi este aplicat de mulţi ani în industria varului, atît în R.P.R. cît şi în celelalte ţări".

În articolul: „Un nou procedeu pentru obţinerea bioxidului de carbon pentru industria sodei", apărut în „Revista de Chimie" nr. 1/1958, I. P e t e u recomandă arderea varului în cuptoarele noi de 4,5 m diametru de la UPSOM, cu gaz metan în loc de cocs. Pentru asigurarea concentraţiei ridicate în CO_2, recomandă întrebuinţarea la combustie a aerului îmbogăţit în oxigen.

Actualmente, atît conducerea industriei chimice, cît şi cercurile de specialişti, sînt convinşi de posibilitatea înlocuirii treptate a cocsului cu gaz metan în cuptoarele de var de la UPSOM.

Astfel, există toate condiţiile, pentru ca, în anul 1958, să se treacă la realizarea industrială a înlocuirii cocsului cu gaz metan în industria sodei, făcîndu-se un pas hotărîtor pe calea progresului tehnic în industria noastră de sodă.

Bibliografie

1. E i g e n H., *Erhöhung der Leistung des koksbeheizten Kalkschachtofens* Zement-Kalk-Gips, nr. 3, 1957.
2. * * *, *Wissenschaftlich-technische Kalktagung in VEB Buna Kalkwerke Rübeland* (Harz) am 23 und 24 april 1956, Silikat Technik, nr. 7, 1956.
3. E i g e n H., *Brennen von kleinstückigen Kalkstein in Querstromschachtofen*, Zement-Kalk-Gips, nr. 9, 1957.
4. H e y e r K. Weimar, *Consideraţii asupra arderii varului în cuptoarele verticale*, Materiale de Construcţii, Caiet selectiv nr. 12, 1955.
5. F e i n I., *Evitarea supraarderii varului la cuptoare verticale încălzite cu gaze*, Buletin documentar, Materiale de Construcţii, nr. 4, 1956.
6. B u t k e v i c i B., *Puti uvelicenia proizvodstva izvesti*, Stroitelnie Materiali, nr. 4, 1956.
7. M o c i a l o v A., S i n k a r e v A., *2 000 kilogramov izvesti s odnovo kubiceskovo metra peci*, Stroitelnie Materiali, nr. 8, 1956.
8. * * *, *Siroko vnedrit opit Krasnoprenenţev po uveliceniu siemov izvesti*, Stroitelnie Materiali, nr. 2, 1957.
9. * * *, *Cuptoare cu cuvă pentru arderea varului în* S.U.A., Tehnica Nouă nr. 118, 1957.
10. P e t e u I. *Principii pentru construirea unui cuptor de var încălzit cu gaz metan, care să producă gaze bogate în* CO_2, Revista de Chimie, nr. 2, 1956.
11. P e t e u I. *Un nou procedeu pentru obţinerea bioxidului de carbon pentru industria sodei*, Revista de Chimie, nr. 1, 1958.
12. G r o s s Gh. *Inlocuirea cocsului cu gaz metan în industria zahărului şi în industria sodei din R.P.R.*, Revista de Chimie, nr. 8, 1955.
13. G r o s s Gh. *Industria varului din R.P.R. şi perspectivele ei de dezvoltare*, Industria Construcţiilor şi a Materialelor de construcţii, nr. 5, 1957.
14. *G r o s s Gh., Arderea varului în Republica Populară Romînă*, Editura Tehnică, 1958 (în curs de apariţie).

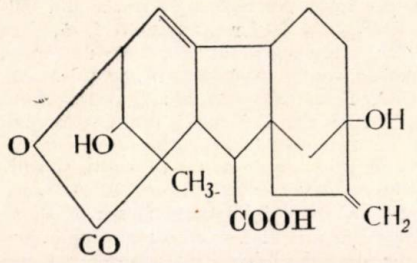
UN NOU STIMULATOR DE CREȘTERE

Se știe de mult că plantele de orez atacate de ciuperca *Gibberella fujikuroi* (forma imperfectă *Fusarium moniliforme*) prezintă un simptom caracteristic: alungirea rapidă a tulpinilor și a frunzelor. Acum 30 de ani s-a demontrat (Kurosawa, 1926) că un extract din culturi de *Gibberella fujukuroi*, inoculat unor plante sănătoase din diferite specii vegetale, producea alungirea caracteristică a tulpinii, de unde s-a tras concluzia că un produs al metabolismului ciupercii este cauza creșterii exagerate.

Încercările pentru extragerea în stare pură a acestui produs au dus la obținerea unei substanțe cristaline, care — în concentrații de cîteva părți la milion — stimulează creșterea plantelor. Substanța a fost denumită *Gibberellina A* (Yabuta, Hayashi, 1939).

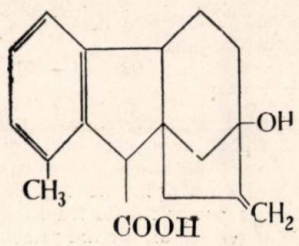
În ultimii ani, s-a descoperit că *Gibberellina A* este în realitate un amestec de trei componenți cu activitate fiziologică similară: *Gibberellina* A_1, *Gibberellina* A_2 și *acidul gibberellic*. Acesta din urmă a fost obținut în stare pură, după ce s-au pus la punct metodele prin care el poate fi produs cu randamente mult mai mari decît *Gibberellinele* A_1 și A_2.

Acidul gibberellic ($C_{19}H_{22}O_6$), cristale incolore, p.t. 233—235°C, cu descompunere ($[\alpha]_D^{20}+92°$), este un acid tetraciclic dihidroxilactonic (I):

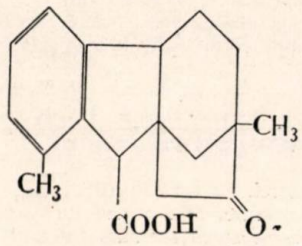


(I)

Hidroliza acidă a acidului gibberellic duce la *acid allogibberic* (II) ($C_{18}H_{20}O_3$) și o moleculă de anidridă carbonică; dacă hidroliza se face la 100 °C, acidul allogibberic se izomerizează în *acid gibberic* III):



(II)



(III)

Acidul gibberellic este obținut prin fermentație, printr-o tehnologie similară antibioticelor. Mediul de cultură cuprinde 3—5% zahăr sau glucoză, 0,05-0,1% azot, săruri, Mg^{+2}, K^+ PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, microelemente Fe, Cu, Zn, Mn, Mo. Temperatura trebuie păstrată constantă între 20—33 °C. Timpul elaborării unei șarje variază de la 3—44 de zile, în funcție de procedeul folosit. Randamentele care erau de 8 mg/l la primele încercări de obținere, au putut fi majorate pînă la 500 mg/l. Nu se cunoaște încă un precursor al acidului gibberellic, capabil să sporească simțitor randamentul.

Din procesul de fermentație rezultă un amestec de Gibberelline și acid gibberellic. Extragerea acidului se face cu acetat de etil.

Acidul gibberellic este ușor absorbit de plante, indiferent de locul de aplicare, atît din soluții în apă sau în diferiți solvenți, cît și din amestecuri cu talc sau cu alte suporturi.

Doze mai mici decît un microgram produc plantei efecte vizibile. Doze de 100 micrograme sau mai mult produc aceleași efecte inițiale, dar ele persistă un interval mai lung. Doza fitotoxică este foarte mare.

La concentrația de 1 parte la milion, acidul gibberellic accelerează considerabil creșterea celor mai multe plante, provocînd alungirea tulpinilor, a pețiolelor și a frunzelor. Alungirea se datorește mai curînd unei extensiuni liniare a celulelor decît unei sporiri a diviziunilor celulare. Diametrul tulpinilor, în unele cazuri, nu se modifică simțitor, iar în cazul copacilor, se dezvoltă proporțional cu alungirea.

EFECTUL MIJLOCIU AL UNOR DOZE SĂPTĂMÎNALE DE 1μg ACID GIBBERELLIC ASUPRA CREȘTERII MĂZĂRICHEI MĂSURĂTORI EFECTUATE DUPA ȘAPTE SĂPTĂMÎNI DE CREȘTERE (BRIAN ȘI GRAVE, 1957)

Tratament	Înălțimea cm	Numărul întrenodurilor în axa principală și în toate ramurile	Numărul întrenodurilor în axa principală	Numărul ramurilor
Netratat	*12*	83	14	6
1 μg acid gibberellic pe săptămînă . .	*122*	82	43	4

După cum se vede din tabelă, creșterea plantelor tratate s-a concentrat pe axa principală, care a devenit de zece ori mai lungă decît axa plantei netratate, păstrînd însă același număr total de întrenoduri. Plantele netratate au căpătat mai multe ramuri laterale, cu un număr mai mic de întrenoduri pe axa principală.

Afară de aceste fenomene de creștere în lungime, acidul gibberellic intervine în dezvoltarea unor plante bianuale, care pretind o perioadă rece între faza de creștere vegetală și faza de înflorire — producînd formarea tulpinii și înflorirea în absența perioadei reci, într-un singur an. De asemenea, unele plante anuale înfloresc cu cîteva săptămîni mai devreme sub acțiunea acidului gibberellic. Germinația unor semințe poate fi accelerată.

Așadar, în concluzie, acidul gibberellic influențează mai multe procese de creștere ale plantei, deși la prima vedere el pare să producă efecte distincte de cele ale auxinelor.

Din datele experimentale obținute pînă în prezent, s-ar putea sugera că acidul β-indolil acetic și acidul gibberellic sînt complementari. Rezultatele obținute prin aplicarea acidului gibberellic în legumicultură și în silvicultură trebuie consolidate prin rezolvarea unor probleme în legătură cu concentrația optimă de stimulator, cu modul și cu timpul de aplicare. Produsele puse în vînzare cuprind 90% acid gibberellic și circa 10% materiale cu structură necunoscută aparent inactive.

Dr. I. J. F.

DOCUMENTARE

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

VALENȚA ELEMENTELOR LA TEMPERATURI RIDICATE

S-a observat că valența elementelor la temperaturi ridicate se schimbă radical, formîndu-se compuși chimici cu valențe neobișnuite. Legăturile chimice prin dublete de electroni sînt mai puțin favorizate la temperaturi de peste 500°C, din care motiv se formează molecule cu un număr de electroni fără soț și radicali liberi cu preferință. La temperaturi foarte înalte se formează și ioni pozitivi și negativi.

De exemplu, la temperaturi înalte, aluminiul există în stare de valență 1 și 2, sub formă de compuși ca : Al_2O, $Al\,Cl_3$ și AlO. De asemenea carbonul devine mono-, bi- și trivalent, formînd în faza gazoasă compuși ca : CF, CF_2, CF_3, CH, CH_2, CH_3, CS, SiC_2. Compușii de tip BO, B_2O_2, SiO, NaO_2, GeO, sînt stabili din punct de vedere termodinamic la temperaturi înalte.

Clorura de aluminiu, $AlCl_3$, la presiunea de 1 at și la temperatură de 1 500°K conține AlCl în proporție de 10^{15} : 1 ; dacă temperatura se ridică la 3 000°K, proporția se schimbă la 5. 10^3 : 1. Dacă presiunea este micșorată, la această temperatură, de la 1 at la 10^{-6} at, proporția devine 5.10^{-9} : 1, deci, în mod practic este prezent numai AlCl.

De aici se poate conchide că factorii care favorizează formarea stării de valență mai joasă decît cea normală sînt : temperatura înaltă, presiunea joasă și condițiile reducătoare.

03 — 1 — 016

DESCOPERIREA IONULUI DE HIDRONIU

Existența ionului de hidroniu, H_3O^+ a fost postulată de acum 50 de ani, însă abia acum s-a putut dovedi prezența lui, cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu, în soluții concentrate de acizi tari. Prezența ionului hidroniu în hidrații cristalini ai acizilor azotic și percloric, deci în substanțe solide a fost dovedită anterior, cu ajutorul rezonanței nucleare magnetice, respectiv prin spectrul Raman.

La examinarea straturilor foarte subțiri (5 —10 μ) de soluții concentrate de HCl, HBr, HJ HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4, $NaHSO_4$ și H_3PO_4, introduse între plăci de clorură de argint, s-au putut observa în infraroșu benzi noi de absorbție la 1 205, 1 750 și 2 900 cm^{-1}, care caracterizează suficient ionul hidroniu.

Cu toate că benzile sînt late și difuze, ele se deosebesc de cele ale apei.

03 — 1 — 017

OBȚINEREA CONCOMITENTĂ A IZOTOPILOR DE AZOT ȘI CLOR

Azotul cu greutatea atomică 15 și clorul cu greutatea atomică 37 pot fi obținuți printr-o reacție de descompunere dublă între clorură de nitrozil și oxid de azot, sau clor. Se formează concomitent cei doi izotopi, într-o singură reacție, fără cantități mari de produse secundare, așa cum este cazul la metoda folosită în prezent pentru obținerea ^{15}N-ului.

Ambii izotopi au o secțiune mică de captare a neutronilor termici și astfel pot fi utilizați în industria nucleară ; ^{15}N este important sub forma de azotat de toriu, iar ^{37}Cl pentru înlocuirea fluorului în sărurile omogene topite, avînd un punct de topire mai jos.

03 — 1 — 018

OBȚINEREA FLUORULUI DIN MINEREURI DE FOSFAT

În urma micșorării stocurilor mondiale de minereuri de fluor și a cererilor crescînde de fluor pentru diverse scopuri industriale, se fac eforturi pentru a recupera fluorul, respectiv acidul fluorhidric, care rezultă la prelucrarea minereurilor de fosfat. Prin recuperarea fluorului se va rezolva și problema importantă a decontaminării gazelor reziduale.

Deoarece gazele reziduale conțin fluor sub formă de acid fluorhidric și tetrafluorură de siliciu, ele sînt spălate într-un scruber cu o soluție de fluorură de amoniu, al cărei *p*H este menținut la 5—6, prin adăugarea continuă a amoniacului. În urma reacției cu amoniac, rezultă fluorură și fluorsilicat de amoniu. Pe lîngă acestea se formează și fosfați, sulfați, și sulfiți, din cauza prezenței compușilor de sulf și de fosfor în gazele reziduale. Praful rezultat de la cuptor este de asemenea reținut de scruber.

În momentul cînd conținutul de fluor în lichidul de spălare a atins 30 g/l, soluția se alcalinizează cu amoniac pînă la *p*H = 9. Se precipită cea mai mare parte din siliciu și fier și circa 10 — 15% din fosfor. In această fază, fluorsilicatul de amoniu se transformă în fluorură de amoniu. După filtrare rezultă o soluție bogată în fluor și săracă în fosfor (proporția între F și P_2O_5 este 40 : 1, sau și mai mică).

Pentru obținerea criolitei direct din gazele reziduale, ele sînt spălate cu o soluție care conține ceva mai puțin decît cantități stoechiometrice de sulfat de sodiu și sulfat de aluminiu ; *p*H-ul soluției se menține în jurul lui 6. Acest procedeu a fost încercat pe scară industrială și s-a obținut o criolită cu un conținut redus în fosfor, care corespunde prescripțiilor producătorilor de aluminiu. Prin schimbarea neînsemnată a procedeului, se poate obține criolită de amoniu și apoi, din aceasta, fluorură de aluminiu.

Din gazele bogate în acid fluorhidric, acesta poate fi obținut prin trecerea gazelor prin două paturi de fluorură de sodiu. Primul pat este încălzit la 300°C, iar al doilea la 100°C. Primul pat absoarbe întreaga cantitate de SO_3 iar al doilea cea mai mare parte din HF, CO_2, CO, SO_2 și vaporii de apă trec neabsorbiți. Prin încălzire la 350°C, HF este desorbit și apoi condensat, într-o stare destul de pură.

03 — 1 — 019

PROPRIETĂȚILE FLUORURII DE PERCLORIL

Fluorura de percloril este un gaz stabil, care este inert și necorosiv la temperatura camerei. La temperaturi ridicate, ea este un agent de oxidare puternic. Din punct de vedere fizic proprietățile fluorurii de percloril seamănă cu acele ale amoniacului, iar din punct de vedere chimic, cu oxigenul. Sub forma lichefiată, în bombe de oțel, ea este un oxidant lichid, portabil, foarte convenabil pentru tăierea și sudarea metalelor.

Fluorura de percloril are constanta dielectrică cea mai mare dintre toate gazele cunoscute, care depășește cu circa 40 % pe cea a hexafluorurii de sulf. Spre deosebire de aceasta însă, fluorura de percloril nu-și pierde din proprietatea dielectrică sub influența iradierii cu particule de mare energie.

ClO_3F are o toxicitate redusă față de mamifere. Ca efect principal, se poate observa în sînge un conținut ridicat în methemoglobină. Avînd în vedere că în cazul intoxicațiilor cu cian conținutul de methemoglobină în sînge descrește, fluorura de percloril a fost încercată ca antidot cu succes la animale mici.

Din punct de vedere al structurii chimice s-a dovedit că atomii de oxigen şi de clor sînt repartizaţi simetric în jurul unui atom central de fluor, avînd o legătură chimică directă fluor-clor.

Proprietăţile chimice ale fluorurii de percloril sînt complet diferite de ale fluorurii de cloril, ClO_2F şi ale percloratului de fluor, ClO_4F ; primul este foarte corosiv şi reacţionează uşor, iar secundul este exploziv.

03 — 1 — 020

SINTEZA SAFIRULUI PE CALE HIDROTERMICĂ Pe baza sintezei cristalelor de cuarţ, recent elaborate, a fost pusă la punct sinteza hidrotermică a safirului, care este, din punct de vedere chimic, corund, adică o modificaţie a oxidului de aluminiu. Spre deosebire de sinteza safirului prin fuziune, prin metoda hidrotermică se obţin cristale de safir incolore, utilizabile pentru lentile, prizme sau alte piese optice.

Procedeul hidrotermic se bazează pe faptul că substanţele chimice insolubile în condiţiile normale, devin uşor solubile la temperaturi şi presiuni ridicate. Astfel, safirul sintetic se obţine la 400°C şi la presiunea de circa 220 kg/cm².

Procedeul se execută într-o autoclavă mică, căptuşită cu argint, umplută pînă la 70—80% din volumul ei cu o soluţie molară de sodiu. Partea inferioară a autoclavei este umplută cu oxid sau hidroxid de aluminiu, iar în partea superioară, într-o ramă de argint se introduc cristale de corund, pentru inoculare.

În condiţiile racţiei, oxidul sau hidroxidul de aluminiu se dizolvă în soluţie, o suprasaturează şi apoi se depune din această soluţie suprasaturată pe corundul din partea de sus. Cristalele cresc cu o viteză de circa 0,25 mm pe zi, pînă la dimensiuni de 18,75 × 18,75 × 6,25 mm.

Pe baza experienţei cîştigate cu cristale de cuarţ se crede că viteza de reacţie va putea fi mărită pînă la 2,5 mm pe zi.

Este posibil ca prin adăugarea cantităţilor exact controlate de bicromat de sodiu, se va putea obţine rubin sintetic.

03 — 1 — 021

FABRICAREA AMONIACULUI LA TEMPERATURA CAMEREI ŞI LA PRESIUNEA ATMOSFERICĂ Se brevetează fabricarea NH_3 din H_2 şi N_2 la presiune atmosferică şi la temperatura camerei, în prezenţa unor compuşi de Mo, avînd legături între hidrogen şi grupe OH.

Exemplu de catalizator : $H_2Mo_5O_7(OH)_8$. Acest compus se obţine prin reducerea MoO_3 cu H_2 atomar sau în stare născîndă cu hidrură de litiu-aluminiu.

03 — 1 — 022

UN NOU PROCEDEU DE FABRICARE A NITRATULUI DE AMONIU Se brevetează un procedeu de obţinere a nitratului de amoniu în cadrul procedeului de fabricare a sodei amoniacale (Solvay) din $NaNO_3$ şi NH_4HCO_3.

În primul stadiu se precipită NH_4HCO_3 dintr-o soluţie saturată de NH_4NO_3 în prezenţa unui alt compus de Na, solubil, ca Na_2SO_4 sau NaCl, iar în al doilea stadiu se precipită NH_4NO_3 în stare cristalină, prin adăugare de $NaNO_3$. Soluţia mumă se reintroduce în primul stadiu.

03 — 1 — 023

PROCEDEU DE FABRICARE A SULFATULUI DE AMONIU DIN SULFAT FEROS Procedeul de obţinere a $(NH_4)_2SO_4$ din $FeSO_4 . 7H_2O$ (deşeuri de Fe în secţiile de decapare) constă în faptul că $(NH_4)_2SO_4$ se obţine direct în stare solidă, fără evaporare.

Pentru aceasta, se obţine din $FeSO_4.7H_2O$ sulfat feric anhidru $Fe_2O(SO_4)_2$ prin vînturarea sau amestecarea $FeSO_4.7H_2O$ într-un mediu oxidant.

După măcinarea într-un dezintegrator, $Fe_2O(SO_4)_2$ este introdus într-o soluţie saturată de $(NH_4)_2SO_4$ şi se introduce în suspensie NH_3 gazos, în proporţie molară de 1 : 1.

Amestecul de $(NH_4)_2SO_4$. solid şi de $Fe(OH)_3$ obţinut se leşiază la cald cu soluţie mumă, din cristalizator. Soluţiile calde saturate se introduc din nou în cristalizator, din care cristalele mărunte sînt introduse direct în centrifugă.

Exemplu : 1 000 kg $FeSO_4.7H_2O$ (98 %) se oxidează în 550 kg $Fe_2O(SO_4)_2$ anhidru şi se suflă 120 kg NH_3. Se obţine un amestec de ~ 790 kg $(NH_4)_2SO_4$ şi $Fe(OH)_3$. Pentru reacţie sînt necesare 124 kg de apă şi leşii uzate. După leşiere la cald se obţin : 446 kg $(NH_4)_2SO_4$ şi 340 kg Fe $(OH)_3$, din care, după uscare se obţin 280 kg Fe_2O_3.

03 — 1 — 024

FABRICAREA POLIFOSFAŢILOR DE SODIU Soluţii apoase de NaCl se tratează cu NH_3 şi CO_2. Bicarbonatul de sodiu format, care precipită, este separat şi amestecat cu cantităţi calculate de H_3PO_4 în vederea obţinerii unui amestec din 2 moli Na_2HPO_4 şi 1 mol NaH_2PO_4.

Acest amestec de fosfaţi este uscat şi deshidratat la 300-600°C în vederea obţinerii $Na_5P_3O_{10}$. Prin calcinarea amestecului de fosfaţi la circa 250—950°C se poate obţine şi $Na_4P_2O_7$.

La utilizarea unor asemenea cantităţi de H_3PO_4 pentru ca să se formeze prin reacţie cu $NaHCO_3$ $NaHPO_4.2H_2O$, se obţine prin calcinare la 350—625°C $(NaPO_3)_n + nH_2O$.

Soluţia de NH_4Cl separată de $NaHCO_3$ se tratează cu lapte de var în vederea recuperării amoniacului.

Amoniacul eliberat precum şi CO_2 obţinut la tratarea bicarbonatului cu acid fosforic, sînt reintroduse în circuit.

03 — 1 — 025

PROCEDEU DE REGENERARE A AMONIACULUI DIN LEŞIILE MUMĂ DE LA FABRICAREA SODEI AMONIACALE S-a propus un procedeu de regenerare a NH_3 din leşia amoniacală ce rezultă la fabricarea sodei cu utilizarea unei paste apoase (conţinînd pînă la 46—48% CaO) în loc de lapte de var (conţinînd 18—20% CaO). Pasta se introduce în coloană cu ajutorul unei pompe. În loc de apă se poate utiliza, pentru prepararea pastei, soluţia reziduală din coloana de distilare.

Substanţele iniţiale, necesare pentru obţinerea pastei, se utilizează la temperatură ridicată.

De exemplu, o pulbere trecută pe sită, formată din CaO la temperatura de 100°C şi CaO (de 71%) se amestecă cu apă fierbinte la 90°C , în proporţie de 2 : 1.

Pasta obţinută se trimite în coloană cu ajutorul pompei. Utilizarea pastei în loc de lapte de var duce la scăderea cantităţii de apă necesară pentru transportul Ca $(OH)_2$ cu 80 %, ceea ce asigură o economie de abur de ~ 14%.

03 — 1 — 026

LIPIREA ALUMINIULUI ŞI A ALTOR METALE NEFEROASE S-a elaborat o nouă metodă de lipire a aluminiului şi a altor metale neferoase. Folosind această metodă se poate lipi, în afară de aluminiu, cupru, alamă, titan, zinc, zirconiu, argint, aur, beriliu, platină, osmiu, toriu, uraniu, vanadiu, wolfram şi anumite sorturi de oţel. Metoda elaborată recent face posibilă de asemenea sudarea a două metale diferite, ca de exemplu aluminiu cu cupru.

Pentru lipire se întrebuinţează un amestec din clorură de zinc, de litiu, potasiu şi sodiu, învelit într-o foaie subţire de zinc, avînd forma unei sîrme. Această sîrmă se aplică pe locul de sudare, care trebuie să fie preîncălzit la circa 425°C. Învelişul de zinc se topeşte şi prin interacţiunea metalelor de lipit, a zincului şi a clorurilor prezente, se formează o legătură metalică, care constă dintr-un amestec eutectic din aluminiu, zinc şi metale alcaline. Această legătură se formează la o temperatură mult sub punctul de topire a aluminiului şi este mai trainică şi mai rezistentă la coroziune decît însuşi aluminiul.

Deoarece amestecul de cloruri utilizat este foarte higroscopic, acesta se introduce într-o atmosferă de argon, într-un cilindru de zinc, de un diametru de 25 mm. Cilindrul umplut se transformă apoi , prin alungire, într-o sîrmă, umplută în interior cu săruri avînd un diametru de circa 3 mm.

Se crede că întrebuinţarea principală a acestei noi metode va fi în domeniul lipirii aluminiului cu aluminiu şi cu cupru.

03 — 1 — 027

BICARBONAT DE SODIU Bicarbonatul de sodiu poate fi obținut direct din soluția de hidroxid de sodiu, așa cum aceasta rezultă la electroliza clorurii de sodiu, prin carbonatare sub presiune.

De exemplu, o soluție care conține 106,2—109,4 g/l Na OH și 184,3—188,7 g/l NaCl, se carbonatează cu CO_2 100 % într-o autoclavă prevăzută cu agitator, la 65—80°C și la o presiune de circa 2,8 kg/cm². La folosirea unui CO_2 diluat, de exemplu 18 %, trebuie să se lucreze la o presiune de circa 15,5 kg/cm². Rezultă un bicarbonat de sodiu de aceeași calitate cu cel obținut după procedeul cu amoniac.

03 — 1 — 028

VALORIFICAREA APEI DE MARE Se pot obține hidroxid de magneziu, sulfat de calciu dihidratat, clorură de sodiu și brom, după următorul procedeu : apa de mare se tratează cu hidroxid de calciu pentru precipitarea hidroxidului de magneziu ; apoi conținutul în SO_3 se ajustează astfel, încît proporția molară între acesta și CaO să fie 1 : 1. Prin evaporare parțială se precipită aproape complet $CaSO_4 . 2H_2O$. Continuînd evaporarea se cristalizează clorura de sodiu, care se separă prin filtrare. Prin clorurarea leșiei mume se obține bromul.

03 — 1 — 029

Chimie Organică

APLICAREA REACȚIEI OXO ASUPRA TERPENELOR S-a aplicat reacția oxo asupra alo-ocimenului, care este un compus terpenic aciclic și care poate fi ușor obținut prin piroliza α-pinenului. Din cauza particularității structurii chimice a alo-ocimenului, are loc o hidrogenare și polimerizare concomitentă în cursul reacției oxo. Se formează ca produs principal 4,8-dimetilnonanal. Pentru îmbunătățirea randamentului în 4,8-dimetilnonanal, se execută o hidrogenare înaintea reacției oxo. Fără hidrogenare prealabilă, se obține un randament de 50 % în aldehidă, iar în cazul cînd se hidrogenează cu catalizatori de nichel Raney, se obțin randamente de circa 75 %. Prin hidrogenarea ulterioară se obține alcool 4,8-dimetilnonanic din 4,8-dimetilnonanal.

Atît reacția oxo, cît și hidrogenările se execută în aceeași autoclavă. Drept catalizator servește dicobaltoctacarbonil preparat din carbonat de cobalt. Se lucrează cu un amestec de oxid de carbon-hidrogen, în proporție de 1 :1, la o presiune inițială de circa 280 kg/cm². Prin încălzire la 135°C, presiunea crește la circa 386 kg/cm² și apoi scade, după două ore, la circa 210 kg/cm². Amestecul de reacție se distilă prin antrenare în vid și apoi se distilă fracționat.

4,8-dimetilnonanonul obținut se întrebuințează la fabricarea esterilor, care sînt adecvați ca plastifianți și lubrefianți pentru motoare cu reacție.

Ftalatul de 4,8-dimetilnonanol este un plastifiant excelent pentru rășini vinilice.

03 — 2 — 004

METODĂ NOUĂ DE PREPARARE A ALCOOLILOR Diboranul se adiționează la hidrocarburi olefinice, care au legătura dublă în poziția omega a catenei. Reacția este foarte rapidă și se formează organoboranele respective, care se transformă apoi în alcool.

Olefinele cu legătură dublă în catenă formează de asemenea organo-borane, care apoi pot fi izomerizate în compuși primari prin încălzire. Astfel, se pot obține alcooli primari din toate hidrocarburile olefinice.

03 — 2 — 005

ALCOOLI FLUORURAȚI Prin teleomerizarea tetrafluoretilenei cu un exces de metanol, la temperaturi de 80—200°C, se obține un amestec de alcooli omega fluorurați, avînd 3—13 atomi de carbon în molecula lor.

Alcolii inferiori rezultați sînt solvenți buni pentru anumiți compuși macromoleculari, iar cei superiori, conținînd 7—13 atomi de carbon, pot servi drept produse intermediare.

Alcolii fluorurați în poziție omega au proprietăți similare cu alcoolii perfluorurați. Ei sînt însă mai puțin activi, dar în schimb, mult mai ieftini.

Sărurile de amoniu și ale metalelor alcaline cu acizii obținuți din acești alcooli (începînd cu C_7) sînt agenți capilar activi și pot fi folosiți ca umectanți sau emulgatori, care nu sînt atacați de radicali liberi.

Esterii acestor alcooli cu acid fosforic, obținuți cu ajutorul oxiclorurii, sau pentoxidului de fosfor, sînt de asemenea superficial activi.

Camforații și cianuratii acestor alcooli fluorurați, avînd 4, 7 sau 9 atomi de carbon, au fost încercați cu succes ca lubrefianți rezistenți la temperaturi înalte. Ei pot fi distilați fără descompunere la 350—400°C.

03 — 2 — 006

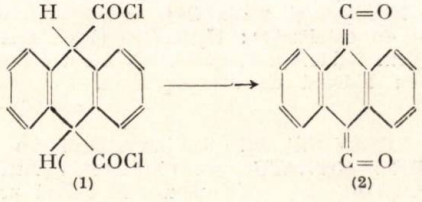
α — SODIO-ACETAT DE SODIU Prin topirea acetatului de sodiu anhidru cu amidă de sodiu, s-a obținut un nou compus, α-sodio-acetat de sodiu, $NaCH_2COONa$. Existența derivaților de α-sodio a sărurilor acizilor organici a fost postulată de mult ca produse intermediare în anumite reacții de carboxilare.

$NaCH_2COONa$ este un compus cu proprietăți foarte interesante. El reacționează cu halogenurile organice labile, prin formarea acizilor organici cu catene mai lungi. De exemplu α-sodio-acetatul de sodiu formează cu clorura de benzil, fenilpropionat de sodiu. Prin carboxilarea cu bioxid de carbon, α-sodio-acetatul de sodiu dă malonat disodic.

Structura chimică exactă a acestui nou compus nu a fost încă complet elucidată. Faptul că el este inert față de oxigen și de alți reactivi la temperatura camerei, precum și stabilitatea lui termică sugerează că există un fel de stabilizare internă a moleculei. Sarcina negativă este probabil repartizată între atomul de carbon α și grupa carbonilică.

03 — 2 — 007

ANTRACHINON-CETENA Prin reacția trimetilaminei asupra unei soluții benzenice de diclorură a acidului 9,10-dihidroantracen-9,10-dicarboxilic (1) la temperatura camerei într-o atmosferă de azot, se formează, cu un randament de circa 90 % antrachinon-dicetenă (2). Acesta este primul caz de obținere a unei dicetene :



(1) (2)

Antrachinon-cetena se prezintă sub formă de cristale portocalii, care la încălzire se transformă într-o masă de culoare închisă.

03 — 2 — 008

SEPARAREA COMBINAȚIILOR IZOMERE CU AJUTORUL COMPUȘILOR DE TIP CLATRAT Separarea compușilor alifatici cu ajutorul ureei, sau a tioureei este cunoscută și aplicată. În prezent s-a elaborat un nou procedeu similar, care se bazează pe faptul că efecte similare, adică separarea izomerilor sub formă cristalină, cu ajutorul compușilor de tip clatrat pot fi obținute folosind anumiți compuși complecși în acest scop. Acești compuși conțin un atom de metal, un anion și un compus bazic de azot. Un compus tipic de acest gen este de exemplu tetra-(4-acetilpiridino)-ditiocianura de nichel. Drept metale se pot folosi în afară de nichel, cobalt, fier sau mangan ; chinolina și piridina, precum și derivații lor servesc ca baze azotoase, iar anionii adecvați sînt tiocian, clor, brom, cian și azotit. Pînă în prezent s-au examinat peste 100 compuși complecși, care sînt foarte selectivi pentru un anumit izomer, sau pentru anumiți izomeri.

Tetra-(4-metilpiridino)-ditiocianatul de nichel poate fi folosit pentru separarea *p*-xilenului sau *p*-cimenului din

amestecuri de izomeri, pentru a fi folosiţi la fabricarea acidului tereftalic. În mod similar, se poate obţine *m*-xilen pentru acid izoftalic, sau etilbenzen pentru stiren.

Se crede că cu ajutorul noului procedeu se vor putea rezolva în mod rentabil unele separări dificile, ca de exemplu amestecurile rezultate la hidrogenarea cărbunelui, la distilarea uleiului de şist, a ţiţeiului sau a gudroanelor. De asemenea, se prevede separarea antracenului de fenantren, sau a naftalinei din amestecuri etc.

03 — 2 — 09

Chimie Analitică

DETERMINAREA ACETATULUI DE VINIL ÎN COPOLIMERI Pentru determinarea acetatului de vinil în copolimeri de acetat de vinil-clorură de vinil, se cîntăreşte o cantitate de 0,5 copolimer, care se introduce într-un balon prevăzut cu refrigerent şi cu un tub, care serveşte la introducerea azotului. Peste proba de analizat, se introduc 20 ml dioxan, liber de peroxizi, se încălzeşte şi se barbotează azot prin tubul de introducere. După o fierbere de 5 min, se adaugă 10 ml soluţie de etilat de sodiu şi se fierbe mai departe timp de o oră, apoi se adaugă 80 ml apă şi se distilă 50 ml lichid. După răcire, se introduc în balon 20 ml acid sulfuric 20 % şi 2 g sulfat de argint şi acidul acetic pus în libertate, se distilă prin antrenare cu abur, într-un recipient care conţine soluţie de hidroxid de sodiu 0,1 *n*. Acidul acetic se determină apoi în mod uzual.

03 — 3 — 008

DETERMINAREA TITANULUI ÎN POLIETILENĂ Determinarea colorimetrică a titanului în polietilenă sau în alte substanţe organice se bazează pe formarea ionului complex de peroxid de titan. Substanţa de analizat se arde într-o bombă de oxigen şi apoi titanul se precipită din reziduu, cu un adaos de zirconiu sub formă de arseniat mixt. Acesta se dizolvă în acid clorhidric; se adaugă soluţiei acid sulfuric şi apă oxigenată şi coloraţia formată se măsoară la 410 mμ. Încă trei părţi pe milion titan pot fi identificate într-o probă de 1,5 g. Prezenţa vanadiului, a nichelului, a cromului, a manganului, a molibdenului, a cuprului şi a siliciului nu deranjează reacţia.

03 — 3 — 009

IDENTIFICAREA CALITATIVĂ RAPIDĂ A HIDROCARBURILOR CLORURATE ÎN AMESTECURI INSECTICIDE Sînt descrise reacţiile calitative pentru identificarea rapidă a unui număr de nouă insecticide, răspîndite, care conţin clor. Clordan-ul se identifică prin formarea unei colorații de roşu-rubiniu cu un reactiv compus din piridină şi din etilenglicol. Metoxiclor-ul dă o coloraţie roşie cu acid sulfuric 85 %, după o declorurare prealabilă cu hidroxid de sodiu etanolic. Toxafen-ul se colorează în roşu, cu hidroxid de potasiu metanolic şi piridină. DDD-ul se identifică, după declorurare, prin coloraţia portocalie care se formează cu acid sulfuric şi cu acid acetic, sau prin coloraţia roşie, în contact cu un amestec de acid sulfuric cu acid azotic. DDT-ul dă o coloraţie verde cu amestec de acid sulfuric şi acid azotic după declorurare. Heptaclor-ul poate fi detectat prin colorarea verde care se formează sub acţiunea reactivului de anilină-piridină, sau prin culoarea roşie, cu metanol. Aldrin-ul se colorează în roşu cu acid sulfuric fumans, în soluţie de benzen-xilen. Dieldrin-ul se colorează în roz cu un reactiv compus din hidroxid de sodiu etanolic şi sulf.

Aldrin-ul, dieldrin-ul şi endrin-ul nu reacţionează cu aceeaşi viteză cu acid sulfuric fumans. Coloraţia roşie apare în soluţie de xilen mai tîrziu la dieldrin decît la aldrin şi mai întîrziat la endrin. Identificarea poate fi făcută atît la amestecuri sub formă de praf, cît şi la compoziţii lichide. În cazul lichidelor care conţin cantităţi mici de insecticide clorurate, trebuie să se facă o separare cromatografică prealabilă, în vederea identificării.

03 — 3 — 010

DETERMINAREA VOLUMETRICĂ A PLUTONIULUI Plutoniul poate fi determinat volumetric cu ajutorul acidului etilendiamin-tetraacetic. La o soluţie de plutoniu în acid clorhidric, se adaugă o soluţie 0,01 *n* acid etilendiamintetraacetic (EDTA) în exces, *p*H-ul se ajustează la 2,5 şi excesul de EDTA se retitrează cu o soluţie 0,01 molară de nitrat de toriu, $Th(NO_3)_4$. Drept indicator se întrebuinţează un amestec de roşu de alizarină cu albastru de metilenă. Plutoniul formează cu EDTA un complex în proporţie de 1 : 1. Eroarea analitică este sub 1 % la cantităţi de aproximativ 10 mg Pu. Deoarece metoda nu este specifică, analiza trebuie să fie executată în absenţa ionilor de fier, titan, toriu, galiu şi eventual vanadiu, care formează, de asemenea, combinaţii complexe cu EDTA la *p*H = 2,5.

03 — 3 — 011

IDENTIFICAREA RONGALITEI Rongalita (formaldehid sulfoxilat de sodiu) poate fi identificată în prezenţa hiposulfitului (ditionitului), pe baza faptului că rongalita, spre deosebire de hiposulfit, degajă la încălzire hidrogen sulfurat.:

$$2\ CH_2OHOSONa \rightarrow 2\ CH_2O + Na_2SO_4 + H_2S.$$

În vederea identificării, proba uscată se introduce într-o microeprubetă, care se închide cu o hîrtie de acetat de plumb umezit. Se încălzeşte apoi la 200—250°C. În prezenţa rongalitei, hîrtia se colorează după 1—2 min în brun sau în negru. Cantităţile de 0,1—1 mg rongalită pot fi identificate. Ditionit-ul poate fi transformat în rongalită prin evaporare cu o soluţie de formaldehidă care apoi poate fi identificată prin descompunerea termică. Prezenţa sulfurilor, a sulfiţilor şi a tiosulfaţilor nu deranjează reacţia.

03 — 3 — 012

DETECTAREA AMONIACULUI ÎN AER Pentru detectarea amoniacului în aer, se propune întrebuinţarea unor tuburi umplute cu dimetil-glioxim de nichel, pe un suport de gel de silice, uscat la 100°C. În prezenţa amoniacului, conţinutul tubului se colorează în galben-auriu. Intensitatea coloraţiei este proporţională cu conţinutul în amoniac.

03 — 3 — 013

DETERMINAREA CANTITATIVĂ A PEROXIZILOR ORGANICI Peroxizii organici pot fi determinaţi cantitativ fotometric, fie cu ajutorul indaminei, fie cu acel al albastrului de metilenă. La metoda cu indamină, se întrebuinţează drept reactiv o soluţie de 0,05—0,1 % diamino-difenilamină în acid acetic glacial, păstrată într-o biuretă automată, sub azot. La folosire, se diluează soluţia cu benzen în proporţie de 1 : 20. Coloraţia albăstrie care se formează cu peroxid organic se colorimetrează, în comparaţie cu o probă oarbă, la 640 m μ. La etalonare cu peroxid de fluorenonă se poate observa o funcţie liniară de extincţie la cantităţi de 0—25 mg substanţă. Această metodă prezintă dezavantajul că formarea indaminei depinde foarte mult de *p*H încît la adăugarea peroxidului, *p*H-ul trebuie să rămînă neschimbat. Prezenţa polistirenului exclude folosirea metodei.

La metoda cu albastru de metilenă, se întrebuinţează ca reactiv baza leuco a albastrului de metilenă, obţinută prin reducere cu fenilhidrazină, în absenţa oxigenului; 0,5 g din compusul leuco se dizolvă în 1 500 ml benzen chimic pur şi se păstrează într-o atmosferă de azot. Acidul tricloracetic are un efect de stabilizare. La analiză, la 1 ml soluţie de albastru de metilenă leuco, se adaugă 10 ml soluţie de acid tricloracetic 0,5 % în benzen, se adaugă soluţie de peroxid de analizat şi se completează cu soluţie de acid tricloracetic pînă la un volum de 20 ml. După o pauză de cel puţin 5 min, se determină extincţia la 645 mμ, respectiv la 643 mμ. Etalonarea se face, de asemenea, cu peroxid de fluorenonă.

03 — 3 — 014

Agrochimie

CONDIȚIONAREA SOLULUI CU XANTAȚI Xantații polizaharidelor, ca de exemplu ai celulozei, ai amidonului, ai dextrinei, ai hemicelulozei, ai pectinei, ai dextranului, ai agarului, ai xilanului etc. avînd formula generală $[C_n H_{2n-2-m} O_{n-1} (CSSA_m)]_x$, unde $n = 5$ sau 6; $m = 0{,}1-3$ (de preferință 0,5—1,5); A — un metal sau o altă grupă capabilă de a forma o sare sau un ester, ca de exemplu grupa metil, sau etil, pot fi folosiți la condiționarea solului în proporție de 0,06%.

Un astfel de produs, și anume sarea alcalicelulozei, poate fi obținut — de exemplu — din celuloză prin tratarea linterilor, timp de 30 min, cu o soluție de hidroxid de sodiu 18%, și prin agitare cu 62% sulfură de carbon timp de cinci ore la 25 °C.

03 — 7 — 005

INSECTICIDE PE BAZĂ DE HIDROCARBURI TERPENICE Prin clorurarea hidrocarburilor terpenice și a derivaților terpenici se pot obține insecticide cu o toxicitate relativ redusă pentru animalele cu sînge cald și cu o toxicitate mare față de insecte. Prin adăugarea, la compușii clorurați, a unei cantități de 0,5—5% α- sau β-pinen, camfen sau terebentină, aceștia pot fi stabilizați.

Un amestec din 62,5% camfen și 37,5% α-pinen a fost clorurat, într-un vas căptușit cu sticlă, la 95—100 °C în prezența razelor ultraviolete, pînă la o creștere a greutății de aproximativ 65%. Acidul clorhidric format și clorul nereacționat se elimină prin barbotare cu azot sau cu aer. Deoarece compusul rezultat se descompune stînd, se stabilizează cu un adaos de 2% pinen.

03 — 7 — 006

FLUORACETAMIDA Fluoracetamida este un compus cristalin incolor, ușor solubil în apă, care se întrebuințează — sub denumirea de tritox — ca soluție de 1%, drept insecticid sistemic la plantele necomestibile. Ea se întrebuințează, de asemenea, la fabricarea fluoracetatului de sodiu, de calciu și de bariu, care se obțin prin hidroliza fluoracetamidei cu hidroxidul metalului respectiv. Aceste trei săruri sînt rodenticide puternice. Fluoracetatul de calciu, nefiind higroscopic, prezintă avantaje față de fluoracetatul de sodiu, în special ca rodenticid de cîmp.

Fluoracetamida se obține prin fierberea sub reflux a cloracetamidei cu fluorură de potasiu într-un solvent inert (o hidrocarbură clorurată) cu un punct de fierbere înalt și apoi prin antrenare din amestecul de reacție. În distilat se separă după răcire fluoracetamida pură, care se filtrează și se usucă la temperatură joasă.

Pentru fabricarea fluoracetatului de sodiu, fluoracetamida se încălzește sub reflux un timp scurt cu o soluție diluată de hidroxid de sodiu. Uscarea are loc cu ajutorul unui uscător cu valț, sau eventual prin atomizor.

Instalația de fabricare a fluoracetamidei este construită din oțel anticorosiv și din sticlă.

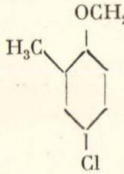
Cloracetamida care servește ca materie primă se obține prin tratarea cloracetatului de etil cu o soluție concentrată apoasă de amoniac, la temperatură joasă. Amida rezultată se centrifughează, se spală cu apă răcită cu gheață și se usucă la temperatură joasă.

În original, se descrie aparatura folosită și se prezintă schema tehnologică a fluoracetamidei, cum și fotografiile instalațiilor.

03 — 7 — 007

IERBICID SELECTIV Acidul γ-4-clor-2-metil-fenoxi-butiric

$OCH_2.CH_2.CH_2.COOH$



este un nou ierbicid selectiv, cu un efect special. Acest acid, care nu este fitotoxic, se transformă în anumite plante, care posedă sistemul enzimatic respectiv, prin β-oxidare, în acid 4-clor-2-metil-fenoxiacetic, care acționează apoi ca ierbicid.

Importanța noului compus constă în faptul că se întrebuințează un compus lipsit complet de toxicitate, care numai în anumite plante devine fitotoxic și acționează în consecință fiind, din această cauză, foarte selectiv.

03 — 7 — 008

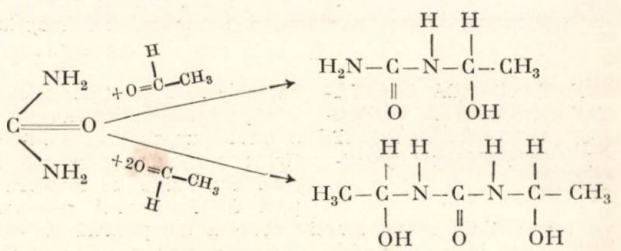
ÎNGRĂȘĂMÎNT AZOTOS Se obțin compuși de polimerizare ai acidului cianhidric care pot servi ca îngrășămînt azotos, la temperaturi joase, în prezența apei, folosind drept catalizator un cianat al unui metal alcalin, eventual cu un adaos de amoniac sau hidroxid de calciu. De exemplu, se încălzește la 40 °C un amestec din 1 500 g acid cianhidric, 90 g cianat de amoniu și 2 970 g apă, sub agitare timp de 15 minute. Apoi se întrerupe încălzirea, se agită mai departe timp de 145 min, se filtrează, reziduul se usucă, iar filtratul se evaporă pînă la sicitate. Se obțin 1 380 g compus de polimerizare insolubil și 90 g compus solubil din filtrat.

De asemenea, un amestec de gaze, provenit de la sinteza acidului cianhidric din metan sau din oxid de carbon și amoniac, trece printr-o soluție apoasă conținînd 5% cianat de potasiu și 5% hidroxid de calciu, la temperatura de 50—60 °C, cu un debit de 60 m³ pe oră.

În 24 de ore se obțin, pe lîngă 6,5 kg polimer solubil în apă, 94 g de polimer solid, de culoare neagră.

03 — 7 — 009

ÎNGRĂȘĂMINTE AZOTOASE PE BAZĂ DE RĂȘINI UREO-ACETALDEHIDICE Rășinile ureo-formaldehidice sînt întrebuințate de cîțiva ani în agricultură, ca surse de azot, cu eliberarea înceată a azotului. Avînd în vedere însă solubilitatea lor prea mică și, deci, efectul lor prea lent, s-au întreprins cercetări pentru obținerea unor rășini sintetice cu un conținut în azot, care sînt mai ușor solubile. Astfel de rășini au fost obținute prin condensarea ureei cu acetaldehidă. Reacția are loc în două faze distincte: întîi o reacție intensă, exotermă, de durată scurtă și apoi o reacție de condensare înceată, pînă la formarea rășinii termorigide. În faza întîia, se formează — mai ales — mono- și dietilouree:



Acești compuși etilolici sînt nestabili și se condensează mai departe în a doua fază. Produsul final obținut este suficient de solubil pentru scopul urmărit. Au fost executate analize chimice și fizico-chimice ale rășinii obținute. Pe baza analizelor executate, s-a putut constata că rășinile ureo-acetaldehidice au o greutate moleculară relativ joasă, în jurul lui 1 000, însă neuniformă, constînd în 2—3 fracțiuni distincte. Forma moleculelor este aproape sferoidală. Produsele obținute sînt în curs de experimentare.

03 — 7 — 010

Macromolecule

LIPIREA TEFLONULUI Pînă în prezent, lipirea teflonului a constituit o problemă dificilă. După o nouă metodă, suprafața de lipit a teflonului se tratează cu sodiu metalic dizolvat în amoniac lichid. Teflonul, astfel tratat, poate fi lipit cu sine însuși, cu aluminiu, cu fier, cu lemn și cu mase plastice, cu ajutorul adezivilor uzuali.

03 — 4 — 006

ÎNTĂRIREA RĂȘINILOR EPOXILICE Pentru întărirea rășinilor epoxilice, se poate întrebuința în mod avantajos 4,4'-diaminodifenilsulfonul, care îmbunătățește — în special — proprietățile fizice și pe cele electrice ale maselor plastice, stratificate pe bază de rășini epoxilice.

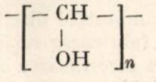
03 — 4 — 007

MASE PLASTICE DIN ZAHĂR S-au obținut mase plastice prin condensarea alcalină a fenolilor cu zaharoza și cu o formaldehidă. Drept fenoli se poate folosi fenol, *m*-crezol și rezorcină. Masele plastic, rezultate conțin, în molecula lor, zaharoză, pînă la o proporție de 50%. Produse cu un conținut de peste 60% zahăr nu mai pot fi folosite din cauza higroscopicității.

Aceste mase plastice pot fi comparate, din punctul de vedere al calității, cu rășinile fenol-formaldehidice obișnuite, însă se crede că rășinile care conțin zahăr vor fi mai ieftine.

03 — 4 — 008

CONDENSAREA BIOXIDULUI DE CARBON CU OXID DE ETILENĂ Prin condensarea bioxidului de carbon cu oxid de etilenă, sub presiune, în prezența catalizatorilor, se formează carbonat de etilenă cu randamente bune. Carbonatul de etilenă este un bun solvent pentru compuși macromoleculari, ca de exemplu nitril poliacrilic, nylon și terilenă. El poate servi la sinteze ca agent de β-hidroxietilare. Prin clorurarea carbonatului de etilenă, se obține un derivat monoclorurat, care poate fi transformat în carbonat de vinilenă. Prin polimerizarea sarbonatului de vinilenă' se formează un compus macromolecular liniar, care la hidroliză dă compusul polimer hidroxilat interesant, avînd formula :



03 — 4 — 009

FIBRE SINTETICE NOI Au fost puse în circulație două fibre sintetice noi nitrilice :

— fibra zefran, care este un copolimer grefat din poliacrilnitril, rezistent la temperaturi ridicate și din grupe care fac posibilă fixarea coloranților de anilină pe aceste fibre

— fibra darlan, care este un copolimer din cantități egale de dinitril de vinilidenă și de acetat de vinil. Dinitrilul de vinilidenă se obține din acid cianhidric (din gaz metan și amoniac) și din anhidridă acetică (din acetilenă), care formează întîi 1-acetoxi-1,1-dicianetan. Acesta se transformă prin piroliză în dinitril de vinilidenă.

03 — 4 — 010

NOI COMPUȘI PENTRU IMPERMEABILIZAREA TEXTILELOR Acești componenți se formează prin acțiunea unor compuși de silan avînd formula generală $Si(OR)_n R_{4-n}$, unde R înseamnă un radical monovalent de hidrocarbură (alchil, aralchil etc.) cu esterii acidului ortotitanic. Reacția are loc într-un solvent organic cu un adaos mic de apă. Drept compus de siliciu se poate întrebuința, de exemplu, dibutoxi dibutilsilan, iar ca ester de titan, ortotitanat de tetrabutil.

Compușii de titan-siliciu rezultați pot fi lichizi sau solizi, în funcție de apa adăugată. La un adaos de 0,1 moleculă de apă la 1 moleculă de amestec de esteri, se formează compuși cu greutăți moleculare relativ mici, iar dacă cantitatea de apă se mărește la 1,5 mol pe mol ester, are loc formarea rețelelor spațiale și rezultă compuși solizi.

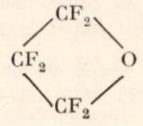
Fibrele textile tratate cu aceste produse de condensare rămîn hidrofobe și după o imersiune de 24 de ore în apă. Efectul hidrofob persistă și după spălări și curățiri repetate cu benzină.

03 — 4 — 011

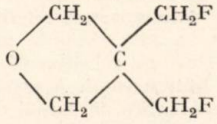
ARCURI DE MASE PLASTICE TERMORIGIDE S-a elaborat un procedeu pentru fabricarea industrială a arcurilor spirale din mase plastice termorigide. În acest scop, fibre de sticlă impregnate cu rășini sintetice se învelesc în tuburi confecționate dintr-un copolimer vinilic, apoi tuburile umplute se înfășoară pe un dorn. După tratamentul termic, se obțin arcuri, ale căror proprietăți mecanice și termice variază în funcție de materia primă și de dimensiuni.

03 — 4 — 012

FIBRE DIN EPOXIDE FLUORURATE Pînă în prezent, nu s-au putut obține polieteri liniari din compușii de tip :



Prin polimerizarea 3,3-bis-(fluormetil)-oxietanului



însă, care a fost obținut din pentaeritrită și care conține grupe polare voluminoase, s-au putut obține la —20°C, în soluție de cloroform sau diclor-difluormetan, în prezență de trifluorură de bor, polieteri liniari de structură cristalină. Din acești eteri, se pot obține, prin filare din topitură și prin etirare, fibre rezistente la acizi și la alcalii.

03 — 4 — 013

UN NOU SOLVENT APOS PENTRU CELULOZĂ A fost descoperit un nou solvent apos, incolor, pentru celuloză, care poate dizolva celuloza la temperatura camerei. Acest solvent constă într-o soluție apoasă de un complex de hidroxid de cadmiu cu etilendiamină, cu următoarea compoziție :

$$[Cd\,(H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2)_3]\,(OH)_2.$$

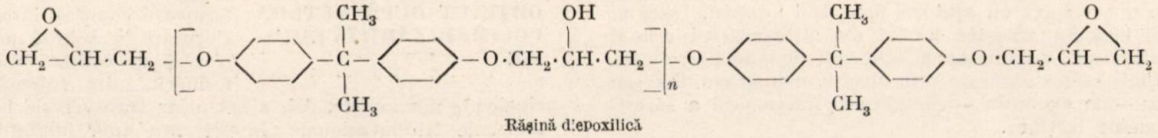
care a fost denumit „cadoxen". Acesta poate fi preparat prin saturarea la 0°C, a unei soluții de etilendiamină 20—35%, cu hidroxid de cadmiu sau cu clorură de cadmiu bazică, sau — mai simplu — prin agitarea oxidului de cadmiu cu o soluție de etilendiamină 30%. Soluțiile conțin 4,5 — 6,5 % cadmiu și pot dizolva 3—5% celuloză, formîndu-se soluții clare viscoase. Este interesant faptul că cadoxenul poate dizolva chiar și celuloza sulfat neînălbită, dizolvînd concomitent parțial și lignina din aceasta, ceea ce se poate observa și prin colorarea soluției în galben sau maron.

Avînd în vedere stabilitatea soluției cadoxen la temperatura camerei și din cauză că soluțiile sînt incolore, se recomandă folosirea acestei soluții la analiza rapidă a celulozei.

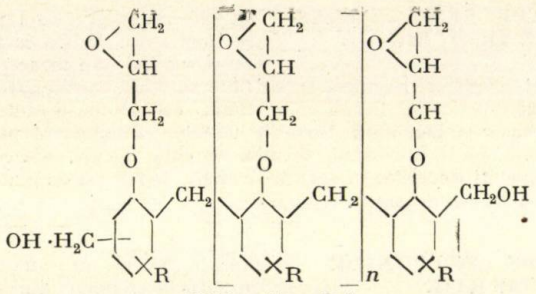
03 — 4 — 014

RĂȘINI POLIEPOXILICE Rășinile epoxilice cunoscute pînă în prezent, care se obțin dintr-un difenol, ca de exemplu difenilolpropan, cu ajutorul epiclorhidrinei, au — în general — două grupe epoxilice terminale. Rășinile poliepoxilice, recent descoperite, au mai multe grupe epoxilice în molecula lor, din care motiv proprietățile lor diferă de cele ale rășinilor diepoxilice. Rășinile poliepoxilice se obțin din rășini fenol-formaldehidice, prin condensarea sărurilor acestor rășini cu alcalii și cu epiclorhidrină. Ca rășini fenol-formaldehidice, se pot folosi atît novolacuri, cît și rezoli.

Diferența dintre rășinile diepoxilice și cele poliepoxilice reiese din însăși formulele lor chimice :



Rășină diepoxilică



Răşină poliepoxilică

Prin variaţia proporţiei dintre fenol şi aldehidă formică şi prin folosirea diverşilor fenoli, se pot obţine răşini poliepoxilice diferite.

Răşinile poliepoxilice conţin un număr suficient de mare de grupe epoxilice libere, care uşurează formarea reţelelor spaţiale la tratamentul termic. Deoarece grupele epoxilice sînt apropiate, se formează structuri spaţiale mai rigide decît cele care se formează la întărirea răşinilor diepoxilice.

Pe baza brevetelor fundamentale referitoare la obţinerea răşinilor poliepoxilice, a fost obţinută răşina poliepoxilică B *X* 2 100, care conţine ca substituenţi, într-o proporţie însemnată, grupe de hidrocarburi. Această răşină este solubilă în hidrocarburi aromatice, în alcooli superiori, în cetone şi în eteri glicolici şi are punctul de înmuiere între 75—80°C, faţă de 92—97°C, cît are o răşină diepoxilică. Răşinile poliepoxilice pot fi gelificate cu ajutorul aminelor aromatice sau al celor alifatice.

03 — 4 — 015

COMPUŞI SILICONICI-REACTIVI

Utilizarea compuşilor siliconici în industrie a fost bazată, pînă în prezent, pe lipsa lor de reactivitate, care a cauzat hidrofobia şi rezistenţa lor. Recent, au fost sintetizate noi tipuri de compuşi siliconici, care excelează tocmai prin reactivitatea lor, din care motiv ei pot servi la diverse sinteze, rezultînd ca produs final o substanţă tot atît de lipsită de reactivitate, cum sînt compuşii siliconici de tip vechi. De exemplu 8-amino-propil-etoxi-silanul poate servi ca apret pentru fibrele de sticlă folosite la întărirea maselor plastice, deoarece partea esterică a moleculei intră în combinaţie cu grupele —Si—O—Si— ale sticlei.

Cu ajutorul altor compuşi siliconici, s-au obţinut sulfamide şi penicilină siliconizată, cum şi alţi compuşi antibiotici şi insecto-fungicide, care rezistă la umiditate şi la intemperii, păstrîndu-şi — prin aceasta — un timp îndelungat eficacitatea. Prin tratarea diverselor parfumuri cu aceşti compuşi, s-a putut fixa un timp îndelungat mirosul. Compuşii siliconi reactivi pot servi, de asemenea şi la prepararea vopselelor şi a lacurilor. Compuşii descrişi anterior sînt derivaţi aminici şi carboxietilici ai siliconilor.

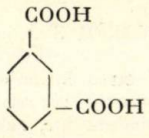
03 — 4 — 016

FOLOSIREA ACIDULUI IZOFTALIC ÎN INDUSTRIA LACURILOR

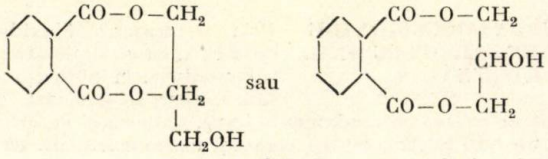
Acidul izoftalic este o nouă materie primă interesantă pentru fabricarea răşinilor alchidice. Folosirea industrială a acidului izoftalic a fost determinată prin faptul că au stat la dispoziţie cantităţi însemnate de *m*-xilen, fără nici o folosire importantă tehnică. Însă, pentru obţinerea acidului izoftalic (*m*-ftalic), se pot folosi şi alţi *m*-di-alchil-benzeni, în care cele două grupe alchilice pot fi identice sau diferite, cu condiţia ca ele să nu conţină mai mult de patru atomi de carbon în catenă. Prin oxidarea acestor benzeni *meta* disubstituiţi în autoclave, cu acid azotic, la 180°C, se poate obţine acid izoftalic cu randamente de 73 %. Este important ca acidul izfotalic rezultat să fie liber de compuşi nitro. În acest scop, produsul brut se dizolvă în alcalii şi se tratează la 70°C cu bioxid de sulf. Compuşii nitro se reduc la amine, iar acidul izoftalic se precipită cu ajutorul unui acid mineral. Dacă se oxidează însă un amestec format din alchilbenzeni *orto* şi *para*, se formează un amestec de acid izoftalic şi acid tereftalic, care trebuie să fie separate prin diverse metode chimice sau fizice, ca — de exemplu — cristalizarea fracţionată a sărurilor cu amine terţiare.

Acidul izoftalic este o substanţă cristalină albă, avînd p.t. = 350°C şi este numai slab solubilă la temperatura camerei în uleiuri sicative, în care se dizolvă relativ uşor la temperaturi ridicate.

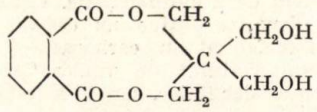
Avînd în vedere că grupele carboxilice din acidul izoftalic sînt în poziţie *meta*:



acesta nu are tendinţă de a forma, la prepararea răşinilor alchidice, compuşi ciclici cu molecule de dimensiuni mici, cum este cazul acidului ftalic la esterificarea cu glicerină sau cu pentaeritrită. Aceste produse ciclice sînt de următoarele tipuri:



cu glicerină



cu pentaeritrită

Din cauza acestei comportări diferite, acidul izoftalic este foarte adecvat pentru fabricarea răşinilor alchidice şi a poliesterilor nesaturaţi. La esterificarea acidului izoftalic, viteza de reacţie este mai mică la început, probabil din cauza punctului de topire înalt, însă după o perioadă de iniţiere, viteza de esterificare creşte într-o asemenea măsură încît reacţia este terminată în timp de o oră. Un alt avantaj îl constituie faptul că acidul izoftalic sublimează numai foarte puţin în timpul esterificării, din cauza punctului de topire înalt. Acidul izoftalic îşi manifestă o bifuncţionabilitate perfectă, din care cauză se poate obţine uşor din acesta şi glicol, un poliester analog terilenei, care însă, datorită lipsei de cristalinitate, are — natural —un punct de topire mai jos.

Răşinile alchidice, obţinute prin folosirea acidului izoftalic, au o culoare mai deschisă decît răşinile fabricate cu acid ftalic. Greutatea lor moleculară medie este mai mare, iar proporţia în compuşi cu greutatea moleculară joasă este mai mică, deci produsul este mai uniform din punctul de vedere al dimensiunilor moleculare. Din cauza acestor proprietăţi, rezistenţa răşinilor alchidice izoftalice la intemperii, este superioară răşinilor similare ftalice. Viteza de uscare a răşinilor izoftalice sicative este de două ori mai mare decît aceea a răşinilor ftalice. Răşinile izoftalice sînt superioare răşinilor ftalice şi din punctul de vedere al rezistenţei la temperaturi înalte şi al comportării peliculelor formate cu aceste răşini. Răşinile izoftalice suportă un adaos mai mare de ulei, prin care se poate economisi glicerina şi pentaeritrita care sînt mai scumpe.

În ce priveşte folosirea, în locul acidului ftalic, a acidului izoftalic, pentru modificarea poliesterilor nesaturaţi, s-a putut constata că aceşti poliesteri au puncte de topire mult mai ridicate.

Răşinile izoftalice nu au gustul şi nici mirosul caracteristic răşinilor-ftalice, ceea ce constituie — în anumite cazuri — un avantaj.

03—4—017

CLORURAREA CAUCIUCULUI POLIBUTADIENIC OBŢINUT DUPĂ METODA POLIMERIZĂRII ÎN EMULSIE

Cauciucul polibutadienic şi copolimerii butadien-stirenici formează compuşi insolubili la clorurare în soluţie de tetraclorură de carbon, din cauza formării, între catenele principale ale macromoleculei, a catenelor transversale rezultînd molecule tridimensionale; în prezenţa unor inhibitori însă,

cum sînt triclorura şi pentaclorura de fosfor, formarea catenelor transversale poate fi evitată obţinîndu-se în acest fel compuşi cloruraţi solubili.

Polibutadiena clorurată are o rezistenţă mai mare la tracţiune, la acizi şi la alcalii decît cauciucul natural clorurat. Copolimerul stiren-butadienă parţial clorurat are proprietăţi similare cauciucului şi poate fi vulcanizat. Compoziţiile vulcanizate au o rezistenţă excelentă la tracţiune.

03 — 4 — 018

MASE PLASTICE DIN NORBORNEN

S-a obţinut, prin polimerizarea norbornenului (biciclo-(2, 2,1)-2-heptenă), o masă plastică care se prepară în două tipuri, şi anume sub forma unui compus macromolecular figid şi a unei mase flexibile.

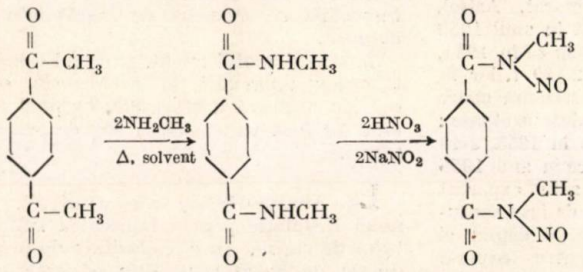
Polimerizarea are loc în prezenţa catalizatorilor formaţi dintr-un amestec de tetraclorură de titan cu un tetraalchillitiu-aluminiu. Dacă se întrebuinţează o cantitate mai mare de tetraclorură de titan decît compusul tetraalchilic, atunci se obţine tipul de masă plastică rigidă, iar în caz contrar se formează compusul flexibil. Compusul rigid conţine un număr mare de ramificaţii în catena macromoleculară.

03 — 4 — 019

UN NOU COMPUS PENTRU OBŢINEREA CLORURII DE POLIVINIL CELULARE

N, *N'*-dimetil-*N*, *N'*-dinitrozo-tereftalamida este un nou agent, care serveşte la obţinerea maselor plastice celulare şi, în special, la fabricarea clorurii de polivinil celular. Aceasta se topeşte sub descompunere la 118°C, însă temperatura de descompunere este mai joasă în soluţie sau în prezenţa altor materiale.

N, *N'*-dimetil-*N*, *N'*-dinitrozo-tereftalamida se prepară prin nitrozarea *N*, *N'*-dimetil-tereftalamidei într-o soluţie de acid azotic, cu nitrit de sodiu. *N*, *N'*-dimetil-tereftalamida a fost obţinută prin reacţia acidului tereftalic, a clorurii tereftalice, sau a dimetil-tereftalatului cu metilamină:

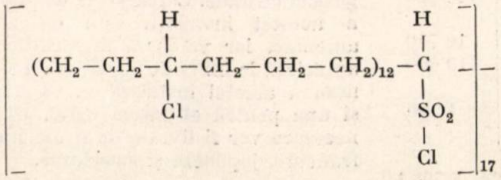


N, *N'*-dimetil-*N*, *N'*-dinitrozo-tereftalamida se obţine sub forma unui compus cristalin inodor, de culoare galbenă, cu un randament de circa 96 %.

03 — 4 — 020

HYPALON

Prin tratarea polietilenei cu acid clorsulfuric şi cu clor, se formează o polietilenă clorsulfonată, avînd formula:



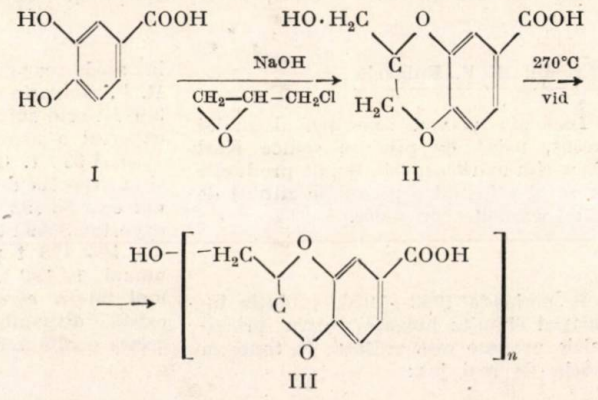
În urma grupelor substituente, polietilena se transformă într-un material elastic, asemănător cauciucului, care poate fi vulcanizat. Hypalonul este mai rezistent la căldură decît ceilalţi elastomeri, cu excepţia siliconelor. El poate fi prelucrat pe valţ. Avînd în vedere caracterul saturat al hypalonului, acesta rezistă la oxigen, ozon şi acizi. Vulcanizarea hypalonului este posibilă datorită grupelor clorsulfonice prezente în moleculă, care formează punţi transversale între catene. Drept agenţi de vulcanizare se pot folosi: un oxid al unui metal, un acid organic sau un accelerator de vulcanizare organic; prezenţa cantităţilor mici de apă este importantă pentru vulcanizare. Ca oxid de metal se poate folosi oxid de plumb, de magneziu, dar şi maleat de plumb; ca acid organic: acid abietic, acizi rezinici hidrogenaţi sau acid stearic, iar ca acceleratori 2-mercapto-benztiazol, di-2-benzotriazol-sulfură şi tetra-sulfură de dipentametilen tiuram. Trebuie menţionat faptul că oxidul de zinc nu poate fi folosit împreună cu hypalon. Hypalonul poate fi amestecat cu cauciuc natural, cu buna, perbunan, neopren sau cu cauciuc butil, prin aceste adaosuri îmbunătăţindu-i-se calitatea. Amestecurile de hypalon sînt foarte uşor solubile în toluen şi în xilen şi aceste soluţii pot fi folosite ca lacuri, în special împotriva coroziunii. Vulcanizatele de hypalon pot fi folosite la izolarea cablurilor, pentru benzi de transport, căptuşeli antiacide, etanşări, pentru conducte rezistente la ozon etc.

03 — 4 — 021

FIBRE POLIESTERICE PE BAZĂ DE LIGNINĂ

Este bine-cunoscut faptul că, la dezincrustarea lemnului pentru fabricarea celulozei, se obţine cîte o jumătate de kilogram de lignină pentru fiecare kilogram de celuloză, sub formă de lignosulfonaţi care reprezintă un deşeu aproape nevalorificat.

Una dintre puţinele valorificări ale acidului lignosulfonic o constituie obţinerea vanilinei, prin oxidare alcalină. Aceasta se transformă în acid protocatechinic (I) care se eterifică cu epiclorhidrină în prezenţa hidroxidului de sodiu. Se formează un nou acid oxi-carboxilic, 7-carboxi-2-hidroximetil--1,4-benzdioxan (II), care — apoi — prin încălzire în vid la 170°C se condensează, rezultînd poliesterul respectiv (III).



I II

III

Noul poliester are o rezistenţă de 4,4 g/den după etirare şi are p.t. 210°C. Cu toate că punctul de topire este destul de înalt, poliesterul devine plastic începînd de la 145°C ceea ce constituie un dezavantaj.

După ce s-a observat că înmuierea poliesterului la 145°C este cauzată de prezenţa unor acizi izomeri, oxiacidul a fost purificat, însă produsul rezultat prin policondensarea acestui acid purificat a avut un punct de topire atît de ridicat încît nu s-a putut fila din topitură. Făcînd un amestec din acidul purificat şi din izomeri, se poate obţine un poliester cu p.t. la 310°C şi cu punctul de înmuiere la 170°C. Acest poliester însă nu este suficient de stabil la topire. Cercetările sînt în curs de a găsi pentru acest polimer o metodă adecvată de filare. Trebuie remarcat faptul că preţul actual al poliesterului pe bază de lignină este încă prea ridicat. Prezintă totuşi mare importanţă găsirea unei căi, care poate deveni într-un viitor apropiat de mare însemnătate pentru valorificarea leşiilor bisulfitice reziduale.

03 — 4 — 022

Ştiri din U.R.S.S.

În primul semestru al anului 1957, industria chimică sovietică a produs 5 700 000 t îngrăşăminte minerale, faţă de 5 400 000 t în aceeaşi perioadă a anului 1956, 320 000 t hidroxid de sodiu şi 790 000 t carbonat de sodiu, faţă de 300 000 t, respectiv 750 000 t cît s-au produs în primele şase luni ale anului 1956. În ceea ce priveşte producţia de acid sulfuric, aceasta a crescut de la 2 100 000 t la 2 300 000 t, cea de coloranţi organici de sinteză de la 37 400 t la 38 600 t, cea de anvelope auto de la 5 500 000 bucăţi la 6 100 000 bucăţi, iar cea de fibre artificiale de la 62 000 t la 73 000 t, în semestrul I 1957 faţă de acelaşi semestru din anul 1956. Pe aceleaşi intervale, producţia de ţiţei a crescut de la 39,7 milioane tone la 46,2 milioane tone cea de gaze naturale de la 6,4 miliarde m³ la 9,0 miliarde m³, cea de utilaj petrolifer de la 25 800 t la 27 400 t, iar cea de ciment de la 11 600 000 t la 13 700 000 t.

*

Creşterea producţiei de lacuri şi vopsele în U.R.S.S.

În tabela de mai jos se indică în mii tone, pe sortimente, în perioada 1940—1955, producţia de lacuri şi vopsele:

Lacuri şi vopsele	1940	1945	1950	1951	1952	1953	1954	1955
Oxid de zinc	21,6	13,0	35,7	34,6	43,1	50,6	61,9	65,1
Email şi grund . . .	37,6	9,2	48,9	58,1	57,1	70,1	83,8	104,8
Litargă şi minium . .	11,9	9,9	10,2	9,5	11,5	14,0	17,3	19,2
Nitrolacuri şi solvenţi	14,2	19,7	35,3	45,2	49,5	53,6	63,3	78,4
Vopsele pe bază de ulei şi sicative	44,7	29,5	73,4	94,3	104,7	91,3	108,0	114,1
Uleiuri sicative naturale	36,7	7,9	15,0	17,5	19,8	21,1	24,9	11,6
Uleiuri sicative (ocsoli)	75,2	16,6	104,2	122,0	127,2	131,2	146,7	152,4

* * *

Ştiri din R. P. Bulgaria

Încă din primul semestru al anului trecut, uzina de produse sodice Karl Marx şi-a mărit capacitatea de producţie cu 40 % atingînd o producţie zilnică de 332 t carbonat de sodiu.

*

În perioada 1953—1956, evoluţia industriei chimice bulgare pentru principalele produse este arătată, în tone, în tabela de mai jos:

Principalele produse chimice	1953	1954	1955	1956	1957 (plan)
Acid sulfuric	14 097	14 970	16 026	18 565	38 000
Carbonat de sodiu	—	16 891	74 625	85 963	
Hidroxid de sodiu	171	187	2 506	11 183	110 000
Bicarbonat de sodiu . . .	—	—	1 791	5 352	
Carbid . . .	6 985	7 990	9 021	10 307	10 750
Îngrăşăminte azotoase . . .	83 793	90 149	95 974	105 428	110 000
Amoniac	36 307	38 877	41 429	45 155	
Colofoniu	551	1 314	1 286	1 539	1 700
Terpentină	279	367	343	449	

Cu toate că, aşa cum rezultă de altfel şi din examinarea acestei tabele, indicele de creştere al producţiei pentru principalele produse chimice este foarte mare, consumul intern al ţării, determinat de dezvoltarea celorlalte ramuri industriale şi de dezvoltarea agriculturii, a crescut în aşa măsură încît exportul de produse chimice bulgare, nu numai că nu a crescut proporţional cu creşterea producţiei ci, în unele cazuri s-a micşorat. Astfel, R. P. Bulgaria a exportat în anul 1953 3 977 t acid sulfuric, în timp ce în 1954, exportul a atins numai 2 189 t, iar în 1955, 1 930 t. O situaţie similară apare şi în exportul de îngrăşăminte azotoase: din cele 83 793 t produse în 1953, s-au exportat 32292 t în timp ce în anul 1956 din 105 428 t produse, s-au exportat numai 12 199 t. Acolo unde însă consumul intern este acoperit pe deplin şi există disponibilităţi pentru export, acesta se află în continuă creştere; astfel din cele 16 891 t sodă fabricate, 8 798 t au fost destinate exportului, în anul 1954, în timp ce în anul 1956, din cele 85 963 t au fost exportate 32 474 t. Într-o situaţie similară se află şi carbidul al cărui export a crescut de la 1 876 t în 1955, la 4 788 t în 1956, colofoniu al cărui export a crescut de la 100 t în 1953, la 550 t în 1956, terpentina şi altele.

* * *

Ştiri din India

Pe platoul Ranchi s-au descoperit în cursul anului trecut uriaşe zăcăminte de uraniu şi de toriu, la o adîncime de numai 30 de metri de la suprafaţa pămîntului. După estimări preliminare aceste zăcăminte apreciate la peste trei milioane tone, ar conţine peste 300 000 t oxid de toriu şi peste 10 000 t oxid de uraniu.

În regiunea Rajasthan s-au găsit, de asemenea, alte mari zăcăminte de uraniu. Existenţa acestor materii prime a determinat construirea, încă de anul trecut, a unui reactor experimental la Trambay, care va intra în funcţiune în cursul acestui an. Costul acestui reactor care va funcţiona cu toriu şi apă grea este apreciat la 840 000 dolari.

Pentru valorificarea zăcămintelor de elemente radioactive de care dispune India, se prevede construirea unei uzine pentru obţinerea uraniului metal precum şi a unei instalaţii pentru izolarea pămînturilor rare, care va valorifica nisipurile monazitice din Travancore.

De asemenea, s-au luat măsuri pregătitoare pentru construirea unei unităţi pentru producerea grafitului de puritate nucleară, precum şi pentru o unitate de oxid de beriliu. Totodată a început la Nangal construirea unei instalaţii pentru separarea apei grele, ce va fi montată împreună cu o uzină de îngrăşăminte chimice.

În cursul anului trecut, numărul cercetătorilor angrenaţi în problemele de energie nucleară a atins 300, iar pînă în anul 1959 se va ajunge la 800 de cercetători.

*

La Alwaye-Kerala s-a construit o nouă instalaţie pentru fabricarea sulfatului de cupru, cu o capacitate de producţie de 3 000 t/an. Prin punerea în funcţiune a acestei instalaţii, se va acoperi necesarul Indiei în sulfat de cupru pentru scopuri fungicide.

*

Un grup de industrii franceze a început construirea unei uzini de amoniac în India, folosind ca sursă de hidrogen gazele naturale. Capacitatea de producţie a acestei instalaţii este de 200 t/zi amoniac, iar valoarea investiţiilor este apreciată la 32 milioane dolari. În continuarea acestei instalaţii se va construi şi una pentru obţinerea ureei. Utilajele necesare vor fi livrate de firme italiene, franceze, japoneze şi americane.

*

Ştiri din R. P. Polonă

Topitoria de în de la Swidnica, din provincia Wroclaw a pus la punct un procedeu pentru obţinerea furfurolului, folosind ca materii prime deşeurile

rezultate din procesul de topire al inului. Din 100 kg deşeuri se obţin 6 kg furfurfurol

*

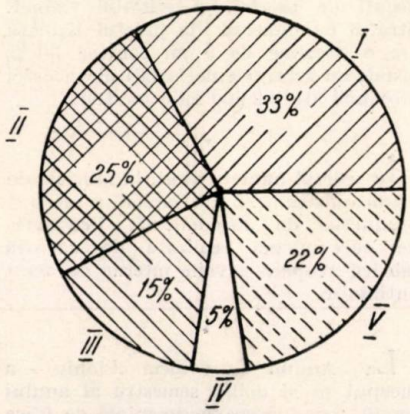
La sfîrşitul anului trecut a intrat în producţie uzina de produse sodice de la Janikow, una din cele mai mari şi mai moderne uzini de acest gen din Europa. Construită cu ajutorul Uniunii Sovietice, această uzină are o capacitate de producţie zilnică de 900 t.

*

Exportul de produse sodice poloneze se află în continuă creştere. În ceea ce priveşte carbonatul de sodiu, exportul acestui produs a crescut de la 7 600 t în 1946 la 24 300 t în 1948, pentru a atinge 42 800 t în 1950, 47 500 t în 1952 şi 52 800 t în anul 1954. În ceea ce priveşte exportul de hidroxid de sodiu, acesta a crescut de la 1 400 tone în 1946 la 14 200t în 1948, 16 200t în 1950 şi 17 300t în 1956.

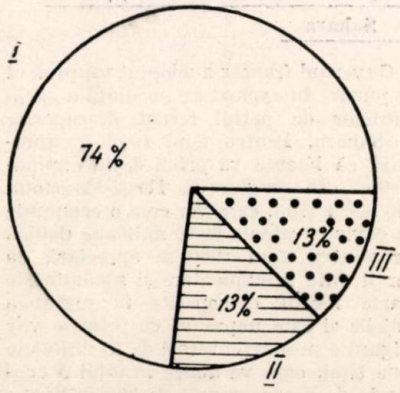
REPARTIŢIA ÎNGRĂŞĂMINTELOR CHIMICE PE SORTIMENTE PE PLAN MONDIAL

Îngrăşăminte azotoase



I. 33% sulfat de amoniu
II. 25% azotat de amoniu
III. 15% amoniac în soluţie
IV. 5% cianamidă
V. 22% alte produse azotate

Îngrăşăminte fosfatice



I. 74% superfosfat
II. 13% zguri bazice
III. 13% alte produse fosfatice

Geologii polonezi au descoperit la Glogan şi la Lüben un zăcămînt de cupru la o adîncime de 500 m. Grosimea acestui zăcămînt este de circa 2 m şi este acoperit de un zăcămînt de anhidrit, iar dedesubtul lui se află un zăcămînt de cărbuni bruni.

*

În primul semestru al anului 1957, industria poloneză a produs 89 700 t ţiţei, 79 000 t zinc, 9 100 t aluminiu, 249 200 t acid sulfuric (100 %), 179 000 t sodă calcinată şi caustică, 98 000 t îngrăşăminte azotoase (N), 71 100 t îngrăşăminte fosfatice (P_2O_5), 112 500 t celuloză, 200 700 t hîrtie, 2 000 000 t ciment, 28 400 t săpun.

*

În R. P. Polonă s-a elaborat un plan de perspectivă pentru dezvoltarea industriei chimice în următorii 15 ani. La sfîrşitul acestei etape se va ajunge în situaţia ca industria chimică să poată asigura agriculturii un consum anual mediu de 120 kg îngrăşăminte la hectar, din care 70 kg/ha vor fi îngrăşăminte fosfatice. Conform aceluiaşi plan, producţia de acid sulfuric va atinge în anul 1970 1 700 000 t SO_3, cea de îngrăşăminte azotoase 640 000 t N, cea de clor 150 000 t, iar în ceea ce priveşte producţia de produse macromoleculare, în anul 1970 industria chimică poloneză va produce 40 000 t policlorură de vinil, 30 000 t polistiren, 20 000 t polietilenă şi 70 000 t cauciuc sintetic. Numărul total de salariaţi în industria chimică va fi de 165 000 în anul 1960, din care 148 000 direct productivi, iar în anul 1970, conform aceluiaşi plan de perspectivă, numărul total de salariaţi în industria chimică va fi 300 000 dintre care 220 000 direct productivi.

Industria	Mii salariaţi	Valoarea producţiei miliarde mărci, medie anuală	Valoarea producţiei pe salariat mii mărci medie anuală	Investiţii % din valoarea producţiei, medie anuală	Investiţii în mii mărci pe salariat, medie anuală
Ind. siderurgică	223	8,9	39,9	12,5	5,1
Ind. chimică	322	10,2	31,8	8,0	2,5
Ind. construcţiei de maşini	593	10,3	17,3	6,5	1,1
Ind. electrotehnică	426	7,5	16,7	6,0	1,1
Ind. textilă	587	11,9	20,3	4,0	0,8
Ind. minieră	223	3,5	14,9	7,0	1,1
Ind. lemnului	274	4,4	15,8	4,5	0,7
Ind. cauciuc şi azbest . . .	68	1,7	24,1	4,5	1,1

Situaţia investiţiilor pentru principalele ramuri industriale, în perioada 1950-1955, este indicată în tabela de mai jos.

Pentru întreaga perioadă 1950—1955, s-au investit în industria siderurgică 6,7 miliarde mărci, în industria chimică 4,8 miliarde mărci, în industria constructoare de maşini 3,8 miliarde mărci, în industria electrotehnică 2,8 miliarde mărci, în industria textilă 2,7 miliarde mărci, în industria minieră 1,5 miliarde mărci, în industria lemnului 1,2 miliarde mărci, iar în industria cauciucului şi azbestului 0,4 miliarde mărci.

Din examinarea acestor date statistice rezultă că în R. F. G. industria chimică ocupă locul al doilea, după siderurgie în ceea ce priveşte volumul investiţiilor, locul al patrulea în ceea ce priveşte forţele de muncă, după industria textilă, construcţia de maşini şi industria electrotehnică, locul al doilea după industria textilă în ceea ce priveşte valoarea producţiei şi locul al doilea după siderurgie în ceea ce priveşte volumul investiţiei pe cap de salariat precum şi în ceea ce priveşte volumul investiţiei raportat la producţia valorică.

* * *

Ştiri din R.F. Germană

Producţia de gaze naturale a crescut în anul 1956 în raport cu 1955, cu 53 %, atingînd 366 620 000 m^3. Această creştere de producţie se datoreşte în cea mai mare parte punerii în funcţiune de noi sonde în bazinul Rheden şi Bentheim.

*

Noua fabrică de cauciuc sintetic de la Hüls, a cărei construcţie a fost recent terminată, va produce 45 000 t/an. Butadiena se obţine în această instalaţie prin dehidrogenarea butanului (procedeul Houdry), iar purificarea ei se face cu ajutorul acetatului de cupru amoniacal (procedeul Esso). Copolimerizarea butadinei cu stirenul se va face în emulsie la 5°C, iar cauciucul brut rezultat va fi stabilizat cu ajutorul fenil-2-naftilaminei. Prin creşterea capacităţii de producţie a celorlalte instalaţii existente pentru fabricarea cauciucului sintetic de la 10 000 t la 15 000 t/an, la sfîrşitul acestui an se va dispune de o capacitate totală de producţie de 60 000 t/an cauciuc sintetic, care va acoperi pe deplin necesarul intern, apreciat în 1959 la 50 000 t/an şi va crea şi un disponibil pentru export de 10 000 t/an cauciuc sintetic.

* * *

Ştiri din Egipt

Planul de dezvoltare al industriei chimice egiptene prevede construirea unei uzini pentru fabricarea produselor sodice precum şi a unei uzini pentru îngrăşăminte azotoase.

Producţia de hidroxid de sodiu va începe curînd, instalaţia dispunînd de o capacitate de producţie iniţială de 23 000 t/an, care va acoperi necesarul intern actual. În următorii cinci ani, capacitatea de producţie a acestei uzini va atinge 39 000

t/an şi se vor produce şi insecticide. Uzina de îngrăşăminte azotoase care va fi construită pînă în anul 1960, va dispune de o capacitate de producţie de 600 000 t îngrăşăminte/an şi se consideră că va acoperi necesarul intern în aceste produse.

* * *

Ştiri din R. Cehoslovacă

La Sladkovnicovo a intrat în funcţiune încă din al doilea semestru al anului trecut, o nouă fabrică de îngrăşăminte chimice, cu o capacitate de producţie de 400 000 t/an. Alte două uzine de îngrăşăminte chimice sînt în curs de construcţie la Mihalovce şi la Schuran.

*

În primul semestru al anului 1957, industria chimică cehoslovacă a produs 225 000 t acid sulfuric (SO_3), 39 000 t îngrăşăminte azotoase (N), 56 000 t îngrăşăminte fosfatice (P_2O_5). De asemenea, în aceeaşi perioadă, s-au mai produs 1,8 milioane tone ciment, 23,5 milioane tone cărbune brun şi 12 milioane tone huilă.

* * *

Structura investiţiilor în industria chimică canadiană

În ultimii 17 ani, sumele alocate pentru investiţii în industria chimică au crescut de circa 16 ori, iar ponderea pe care o ocupă sumele alocate pentru noile unităţi a crescut de la 60 la peste 75 % din totalul investiţiilor. În tabela de mai jos se indică în milioane dolari, investiţiile acordate industriei chimice canadiene pentru unităţi noi şi pentru întreţinerea unităţilor existente, defalcate pe construcţii şi pe utilaje.

Anul	Investiţii pentru unităţi noi			Investiţii pentru repararea şi întreţinerea unităţilor existente			Total investiţii
	Total	din care: Construcţii	Utilaje	Total	din care: Construcţii	Utilaje	
1940	6,4	1,9	4,5	5,5	2,1	3,4	11,9
1945	7,6	4,0	3,6	11,4	4,2	7,2	12,0
1950	26,3	7,3	19,0	23,4	4,3	19,1	49,7
1951	57,7	19,2	38,5	28,8	4,0	24,8	86,5
1952	141,0	61,2	79,8	31,1	4,5	26,6	172,1
1953	122,3	32,0	90,3	30,8	4,3	26,5	153,1
1954	39,8	15,1	24,7	37,6	6,2	31,4	77,4
1955	56,3	21,6	34,7	34,8	4,7	30,1	91,1
1956	122,9	47,8	75,1	38,4	5,9	32,5	161,3
1957	138,3	45,7	92,6	41,5	5,9	35,6	179,8

* * *

Ştiri din Anglia

Prima instalaţie din Anglia pentru fabricarea polietilenei la presiune joasă (procedeu Ziegler) a fost pusă în funcţiune la sfîrşitul anului trecut. Această instalaţie are o capacitate de producţie de 1 000 t/an.

Pînă la sfîrşitul anului trecut, industria britanică de cauciuc sintetic a produs 12 000 t. În cursul acestui an, prin intrarea în funcţiune a noii uzine de la Fawley cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an, industria britanică de prelucrare a cauciucului îşi va acoperi, din producţia indigenă, necesarul de cauciuc sintetic.

*

Lipsa de combustibil se face din ce în ce mai simţită în Anglia şi a determinat în ultimul timp căutarea de diferite soluţii care să rezolve atît din punct de vedere tehnic, cît şi economic, problema. Din acest punct de vedere, ceea ce pare să devină o realitate pînă în anul viitor, este importul de metan lichefiat din Venezuela, care va fi transportat în Anglia cu vase special amenajate, dotate cu rezervoare izolate termic şi răcite. Primul vas de acest tip, care va avea o capacitate de transport de 3 500 t metan, va asigura Angliei în anul 1959 circa 60 000 t metan, care pentru a putea fi utilizat trebuie depozitat în rezervoare izolate de asemenea şi răcite, ce se vor construi în acest an pe ambele maluri ale Tamisei. Asemenea depozite de metan lichefiat trebuie construite şi în Venezuela unde, de asemenea, se pune problema staţiilor frigorifice şi a instalaţiilor de lichefiere. Cu toate că investiţiile necesare sînt uriaşe (239 milioane dolari) şi cu toate că transportul peste ocean a gazelor lichefiate la temperaturi coborîte nu este o soluţie practic comodă, din punct de vedere economic, metanul lichefiat importat costă cu 20 % mai puţin raportat la caloriile obţinute, decît combustibilii solizi indigeni gazeificaţi. Ţinînd seama de faptul că în Venezuela gazul metan nu este valorificat de loc şi că costul exploatării este extrem de redus, problema transportului de gaze lichefiate de peste ocean a devenit interesantă şi pentru R. F. Germană.

Evoluţia producţiei de mase plastice în S.U.A.

În comparaţie cu anul 1957, pe ansamblu, producţia de mase plastice a crescut cu 6 %; pe sortimente, indicele de creştere variază foarte diferit de la 30,4 % pentru răşinile poliesterice, la —7,3 % pentru răşinile fenolice, a căror producţie este în continuă scădere de la un an la altul. În tabela de mai jos, se indică creşterea procentuală a producţiei în comparaţie cu anul 1956:

Răşini pe bază de celuloză	1,8 %
Răşini fenolice	— 7,3 %
Răşini de uree	— 1,8 %
Polistiren	— 0,2 %
Răşini vinilice şi copolimeri	11,7 %
Răşini alchidice	2,2 %
Răşini modificate	— 5,1 %
Răşini poliesterice	30,4 %
Polietilenă	22,8 %
Alte răşini	11,6 %

* * *

Ştiri din R. P. Chineză

La Ghirin se construieşte o mare uzină modernă de coloranţi organici. Prin punerea în funcţiune a acestei uzini, industria chimică de coloranţi va da anual o producţie suficientă pentru a putea vopsi cîte un rînd de haine pentru fiecare locuitor al Chinei.

*

În provincia Iunnan, s-au descoperit recent cele mai bogate zăcăminte de fosfaţi de pe întreg teritoriul Chinei. Stratul de minereu din judeţul Kunian are o grosime de 9 m, conţine 30 % fosfat, iar rezervele de fosfaţi ale acestei provincii ating 2 600 milioane tone.

*

În cursul anului trecut, la fabrica de medicamente nr. 3 din Şanhai a început producţia de aureomicină. Producţia de aureomicină realizată de această fabrică acoperă nevoile interne de acest antibiotic.

*

La Andun — provincia Lionin — a început în al doilea semestru al anului trecut, producţia experimentală de fibre artificiale, care folosesc ca materie primă deşeuri lemnoase.

* * *

Perspective de exploatare a ţiţeiului în Sahara

Guvernul francez a adoptat un proiect de punere în exploatare imediată a zăcămintelor de petrol recent descoperite în Sahara. Pentru anul 1958 se apreciază că Franţa va primi de la exploatările din regiunea Hassi-Massaoud 500 000 t ţiţei, care vor crea o economie de devize evaluate la 10 milioane dolari, iar pentru anul 1960 se apreciază că vor fi date în exploatare şi zăcămintele foarte recent descoperite în regiunea Edjelle şi care împreună cu primele vor asigura o producţie totală de 10 milioane tone ţiţei, care va aduce Franţei o economie de devize anuale de 300 milioane dolari.

* * *

Dicţionar politehnic 768 pag. Editura Tehnică 1957.

Dezvoltarea producţiei se bazează pe însuşirea din ce în ce mai largă a tehnicii celei mai noi, al cărei element esenţial îl constituie aplicarea în practică a ultimelor descoperiri ale ştiinţei. Aceste elemente noi din ştiinţă aduc o necontenită îmbogăţire a vocabularului limbii vorbită în şcoli, în laboratoare, în uzine. Noii termeni tehnici pătrund în toate unităţile de producţie, în toate localurile unde se desfăşoară activitatea creatoare a oamenilor muncii. Mai mult, o bună parte din aceşti termeni de specialitate sînt folosiţi în ziare şi în literatura beletristică, trecînd astfel în limba noastră literară. În această situaţie, pături din ce în ce mai largi de oameni ai muncii din toate domeniile sînt interesaţi în cunoaşterea cît mai precisă a conţinutului termenilor tehnici şi ştiinţifici şi în generalizarea folosirii celor mai indicate forme, corespunzătoare fondului principal de cuvinte al limbii noastre.

În dorinţa de a se satisface, în limita posibilităţilor, aceste nevoi, Editura Tehnică şi-a luat ca sarcină să scoată o nouă lucrare, menită să vină în sprijinul tehnicienilor din ţara noastră şi să ajute la ridicarea nivelului tehnic al tinerelor cadre, oferindu-le un bogat material informativ.

Este vorba de „Dicţionarul Politehnic", elaborat de un colectiv de autori, format din Karniol Zissu, ing. Neumann Carol şi prof. Ţiţeica Radu.

„Dicţionarul Politehnic" este un dicţionar enciclopedic într-un singur volum, cuprinzînd în articolele sale noţiuni din toate domeniile tehnicii, ale ştiinţelor aplicate şi ale economiei tehnice, împreună cu o prezentare scurtă a proceselor tehnologice şi a domeniilor de folosinţă în industrie a produselor. El constituie, ca temă, o reluare a vechilor dicţionare explicative apărute mai de mult la Editura Tehnică, cum sînt „Micul Dicţionar Tehnic" şi „Dicţionarul Tehnic", fără să poată fi considerat ca o reeditare a acestora. Într-adevăr, „Micul Dicţionar Tehnic" şi „Dicţionarul Tehnic" — apărute în 1950, respectiv în 1953 — au constituit primele încercări de a pune la dispoziţia unor pături cît mai largi de cititori interesaţi, o documentaţie pentru informarea strict ştiinţifică şi în acelaşi timp rapidă — asupra conţinutului termenilor ştiinţifici şi tehnici. Însă cele două lucrări, nu numai că sînt de mult epuizate, dar cuprinsul lor a fost depăşit, atît datorită faptului că ştiinţa şi tehnica au rezolvat între timp importante probleme, cît şi faptului că în ţara noastră s-au dezvoltat noi ramuri de producţie.

În această situaţie, „Dicţionarul Politehnic", se prezintă ca o lucrare nouă, cu un număr mult mai mare de termeni, în special în domeniile : agricultură, construcţii şi materiale de construcţii, fizică nucleară, automatizare etc. Conţinutul definiţiilor termenilor din vechiul „Dicţionar Tehnic" a fost extins şi mult îmbunătăţit, eliminîndu-se în mare parte, lipsurile şi greşelile detectate în acea lucrare şi ajungîndu-se totodată la un bun echilibru între numărul şi volumul definiţiilor din diferite discipline. Definiţiile şi prezentarea sînt făcute, în general, la nivelul corespunzător învăţămîntului mediu, tehnic sau teoretic. Termenii de largă circulaţie sînt prezentaţi la un nivel accesibil muncitorilor, iar termenii mai generali şi abstracţi de ştiinţă pozitivă, care nu intră în mod curent în preocupările tehnicienilor de nivel mediu, sînt trataţi la nivel universitar. Materialul ilustrativ a fost, de asemenea schimbat şi îmbunătăţit, punîndu-se accentul pe desene în perspectivă şi pe scheme funcţionale, mai uşor accesibile. Un element inedit îl constituie introducerea, la sfîrşitul lucrării, a unei serii de note biografice ale celor mai importanţi reprezentanţi ai ştiinţei şi tehnicii mondiale şi ale oamenilor de ştiinţă din ţara noastră.

Dicţionarul Politehnic este o lucrare de mare importanţă pentru toţi cei care se preocupă de ştiinţă şi tehnică şi este, aşa cum se prezintă, o lucrare de valoare, fapt confirmat de referatele preliminare, cît şi de referatele diverşilor specialişti care au făcut controlul ştiinţific al dicţionarului.

Pentru ţara noastră, în care — ca urmare a impetuosului avînt de industrializare — ştiinţele aplicate şi tehnica preocupă un număr din ce în ce mai mare de oameni ai muncii, publicarea „Dicţionarului Politehnic" reprezintă umplerea unui gol resimţit.

EINSTEIN A. şi INFELD L. : **„Evoluţia fizicii"**. Editura Tehnică, decembrie 1957.

„...Intenţia noastră a fost... de a schiţa în linii mari eforturile depuse de spiritul omenesc pentru a stabili o legătură între lumea ideilor şi cea a fenomenelor... Scopul nostru îl socotim atins de îndată ce aceste pagini vor fi reuşit să vă dea o idee despre lupta eternă purtată de spiritul creator al omului pentru înţelegerea mai adîncă a legilor care guvernează fenomenele fizice" *), scriau Albert Einstein şi Leopold Infeld în prefaţa lucrării : „Evoluţia fizicii", recent apărută în Editura Tehnică.

Cu clarviziunea şi simplicitatea care a caracterizat întreaga sa viaţă, Albert Einstein, savantul, revoluţionarul care a dărîmat temeliile fizicii elaborate de-a lungul veacurilor de către predecesorii săi, clădind un edificiu nou, se adresează în „Evoluţia Fizicii" omului simplu, parcurgînd împreună drumul anevoios al fizicii de la empirism la ştiinţă.

Încă din primele rînduri ale cărţii, autorii se situează pe poziţiile unor oameni de ştiinţă înaintaţi. Pentru Einstein şi Infeld, gradul de dezvoltare la care a ajuns ştiinţa contemporană nu este decît un popas dintr-un drum fără de sfîrşit, pe care omul de ştiinţă, cercetătorul, trebuie să-l urmeze neîncetat. „Această mare poveste a tainelor naturii nu s-a sfîrşit. Nici nu sîntem siguri că există un sfîrşit. Dar numai citirea poveştii ne-a dezvăluit multe din secrete, ea ne-a deprins să înţelegem graiul naturii, ea ne-a permis să înţelegem multe din căile de dezvoltare şi a fost un nesecat izvor de bucurii şi un imbold statornic în mersul înainte, adeseori anevoios, al ştiinţei. Dar, sîntem conştienţi că, cu toate volumele citite şi răstălmăcite, sîntem încă departe de soluţia finală" **).

Munca de cercetare ştiinţifică este pentru Einstein şi Infeld un proces ca oricare altul din natură. Un proces de acumulări cantitative care, într-un moment anumit, se transformă într-un salt brusc, calitativ. Cercetătorul, autorul unei cărţi studiază, adună fapte, le orînduieşte cu grijă, aşteaptă momentul pentru a găsi corelaţia dintre materialele adunate. Chiar dacă pentru o clipă corelaţia lipseşte ea va sosi pe măsură ce noianul de fapte se adună.

Einstein şi Infeld consideră că în natură nu există lucruri izolate, evenimente searbede. În fiecare eveniment din natură există un conţinut „bogat în fapte", iar omul de ştiinţă are datoria să lege acest conţinut „bogat în fapte".

Cu aproape 2 000 de ani în urmă, Aristotel în „Mecanica" punea bazele unei teorii bazată pe intuiţie.

„Corpul aflat în mişcare se opreşte cînd forţa care îl împinge îşi încetează acţiunea"***). Iată ideea de bază a lui Aristotel. Această afirmaţie, incorectă pentru un cunoscător al problemelor fizicii moderne, a guvernat secole de-a rîndul ştiinţa.

Unul dintre punctele cruciale din istoria gîndirii omeneşti şi, bineînţeles, ale dezvoltării fizice, a fost descoperirea şi folosirea raţionamentului ştiinţific de către Galileu. Faptul nou descoperit de Galileu este că un corp care nu este nici împins, nici tras sau acţionat altcumva, rămîne în repaus sau se mişcă cu aceeaşi viteză.

Raţionamentul ştiinţific a condus mai tîrziu pe Newton să emită legea inerţiei. Galileu şi apoi Newton au dărîmat principiile lui Aristotel. O forţă poate mări sau micşora viteza, după cum ea acţionează în sensul mişcării sau în sens contrar. Galileu arată că „...orice viteză o dată imprimată unui mobil se conservă riguros neschimbată atîta vreme cît lipsesc cauze exterioare de accelerare sau de întîrziere" *). În această idee exprimată de Galileu, îşi gă-

*) Lucrarea citată, pag. 5—6.
**) Op. citat, pag. 7.
***) Op. citat, pag. 10.
****) Op. citat, pag. 13.

seşte expresia caracteristica dialecticii cu privire la interdependenţa şi la condiţionarea reciprocă a fenomenelor în natură.

Pe baza celor enunţate de Newton, s-a clădit mecanica clasică, care încearcă să aplice concepţia mecanicistă consecvent în toate ramurile fizicii, căutînd să explice toate fenomenele prin acţiunea forţelor de atracţie şi de repulsie, care depind numai de distanţă, şi care se exercită numai între particule invariabile.

Ideea că toate fenomenele din natură se pot explica cu ajutorul unor forţe simple, care s-ar exercita între obiecte invariabile, a dăinuit două secole după Galileu. Ea a fost expusă de fizicianul german Helmholz, la mijlocul secolului al XIX-lea: „În sfîrşit descoperim totuşi că problema ştiinţei fizice constă în a reduce fenomenele naturale la forţe invariabile de atracţie şi de repulsie, a căror intensitate depinde de distanţă. Soluţia acestei probleme este condiţia unei înţelegeri complete a naturii" *).

Şi de aici, Helmholz, ca şi toţi propagatorii concepţiei mecaniciste, cad într-o greşeală grosolană. Vorbind despre ştiinţă, Helmhoz spune: „Misiunea ei va fi îndeplinită pe măsură ce reducerea fenomenelor naturii la forţe simple va fi deplină şi va face dovadă că reducerea aceasta este singura de care sînt capabile fenomenele" **).

Einstein şi Infeld se ridică împotriva unor astfel de afirmaţii, arătînd că un fizician din secolul al XIX-lea "...s-ar îngrozi la gîndul că marea aventură a cercetărilor s-ar putea curma atît de curînd şi că o imagine dezolantă a universului, de şi infailibilă s-ar putea instaura pe vecie" ***).

Ridicîndu-se împotriva teoriei mecaniciste, Einstein şi Infeld, arată, totuşi, că ea a jucat un rol însemnat în dezvoltarea gîndirii fizicii.

Aplicarea punctului de vedere mecanicist în fenomenele electrice şi optice este nu numai un lucru greu, dar chiar imposibil.

„Ştiinţa nu a reuşit să înfăptuiască în întregime, în mod plausibil, programul mecanicismului şi azi nici un fizician nu mai crede în posibilitatea realizării lui" ****).

În a doua jumătate a secolului al XIX-lea, au apărut în fizică idei noi şi revoluţionare, care au deschis calea unei concepţii filozofice noi, diferită de cea mecanicistă. Aceste idei au la bază lucrările laborioase ale lui Faraday, Maxwell şi Herz.

O noţiune nouă, introdusă în fizică, pe care fără să greşim am putea-o considera ca cea mai revoluţionară de la Newton încoace, este cîmpul. A fost necesară o gîndire profund ştiinţifică pentru a arăta că noţiunea esenţială pentru descrierea fenomenelor fizice nu este sarcina sau particula, ci cîmpul, care domneşte între sarcină şi particulă. Noţiunea de cîmp care a avut un succes deosebit, conduce la formularea ecuaţiilor lui Maxwell, care guvernează fenomenele electrice şi optice.

Lovitura de graţie dată concepţiei mecaniciste datează de o jumătate de veac şi aparţine lui Albert Einstein.

„Teoria relativităţii" opera lui Einstein, s-a născut din problemele cîmpului. Contradicţiile şi inconsecvenţele mecanicii clasice l-au constrîns pe Einstein să atribuie noi proprietăţi continuumului spaţiu-timp, arena ansamblului de evenimente din lumea fizică.

Teoria relativităţii cunoaşte două etape de dezvoltare. Prima este aceea a teoriei relativităţii, aplicată sistemelor în care este valabilă legea inerţiei, formulată de Newton.

Teoria relativităţii leagă pentru prima oară masa de energie. În locul a două legi de conservare a masei şi energiei, apare o singură lege atotcuprinzătoare de conservare a masei şi a energiei.

Un pas mai departe în fizica modernă este teoria cuantelor, care aduce nou aceea că materia are o structură granulară, fiind compusă din particule elementare, din cuante elementare de materie.

*) Op. cit., pag. 49.
**) Op. cit., pag. 49.
***) Op. cit., pag. 79.
****) Op. cit., pag. 96.

Lucrarea lui Albert Einstein şi Leopold Infeld „Evoluţia Fizicii" constituie o trecere în revistă a marilor realizări obţinute de ştiinţa fizicii de-a lungul veacurilor.

Editura Tehnică, care a editat cartea, avea însă datoria de a interpreta în mod critic într-o prefaţă, această importantă lucrare, deoarece ultimile progrese ale fizicii au dat loc la fel de fel de interpretări, la încercarea de a folosi teoria relativităţii şi mecanica cuantelor în interesul concepţiilor idealiste. În special, teoria relativităţii a provocat multe speculaţii cu caracter idealist. Mulţi filozofi fideişti au văzut în teoria relativităţii confirmarea concepţiilor lor. În cazul în care mişcarea este o pură relativitate, urmează că inchizitorii care l-au ars pe Giordano Bruno şi l-au condamnat pe Galileu, aveau dreptate sau în orice caz, nu erau „cu totul greşiţi" — cum afirma Poincaré — deoarece sistemul lui Copernic este, după acesta, echivalent cu sistemul lui Ptolemeu.

Dacă teoria relativităţii susţine că spaţiul real prezintă o curbură pozitivă, asemenea suprafeţei unei sfere, urmează că universul este finit în spaţiu şi timp, iar după idealişti acest lucru conduce la teza lor fundamentală cu privire la crearea lumii.

Dar, toate aceste speculaţii filozofice obscurantiste sînt desmînţite de analiza materialistă a „sîmburelui raţional" pe care-l conţine teoria relativităţii şi mecanica cuantelor.

Importanţa ştiinţifică a teoriei relativităţii şi a mecanicii cuantelor constă în aceea că au demonstrat că ideea mişcării materiei în spaţiu şi timp, care a predominat secole de-a rîndul mecanica clasică, este simplistă. Conceptele mecanicii clasice s-au dovedit insuficiente pentru înţelegerea şi formularea ultimelor cuceriri ale ştiinţei, fapt care a determinat introducerea unor concepte noi, specifice cîmpurilor electromagnetice şi gravitaţionale.

„Mişcarea fiind absolută, este, fără îndoială, totodată şi relativă, adică nu există un corp sau un proces absolut izolat, ci numai totalitatea corpurilor şi a proceselor legate între ele. Acest aspect al mişcării materiale a fost studiat în mod amănunţit de către Albert Einstein. Totuşi, fiind din punct de vedere subiectiv un adept al filozofiei lui Mach, Einstein a ajuns în această privinţă pînă la extrem, pînă la negarea caracterului absolut al mişcării, pînă la afirmaţia că spaţiul şi timpul sînt finite. Savanţii sovietici care stau pe poziţii materialiste, au dezvăluit această greşeală. Astfel, Academicianul V.A. Foc, o somitate în domeniul teoriei relativităţii, nu numai din U.R.S.S., ci din lumea întreagă, a demonstrat în mod just, în lucrarea sa despre sistemul lui Copernic şi despre teoria generală a relativităţii, că negarea caracterului absolut al mişcării, în special al mişcării de rotaţie accelerată a pămîntului, este greşită din punct de vedere ştiinţific" *).

Interpretînd în mod critic lucrarea lui Einstein şi Infeld, putem afirma ceea ce afirma încă la începutul veacului Lenin, anume că: „Ideile omului asupra spaţiului şi timpului sînt relative: din aceste idei relative ia naştere însă adevărul absolut, aceste idei relative păşind în dezvoltarea lor pe linia adevărului absolut, apropiindu-se de acesta" **).

Ing. Th. Vexler

CERCHEZ T. V., EVGHENIDE C., KINSKI I., SOCOL S. şi VOICULESCU I.I.: **Parafina în extracţia şi prelucrarea ţiţeiului.** Ed. Tehnică, 1957.

În Editura Tehnică a apărut de curînd lucrarea „Parafina în extracţia şi prelucrarea ţiţeiului", care aparţine colectivului de mai sus.

Lucrarea, care se adresează inginerilor, chimiştilor şi tehnicienilor din industria petrolului, este binevenită, deoarece parafina constituie de multe ori o problemă în cursul extracţiei şi prelucrării ţiţeiului.

Este ştiut că, în cursul operaţiilor de extracţie a ţiţeiului, au loc depuneri de parafină, care duc la reducerea producţiei de ţiţei. Parafina, o dată depusă, trebuie înlăturată; această operaţie necesită un timp neproductiv mai mare

*) Studiu despre materialismul dialectic după M. A. Leonov, Editura de Stat, 1949, pag. 311.
**) V. I. Lenin: „*Materialism şi empiriocriticism*", Ed. P.M.R., 1948, pag. 193.

sau mai mic, care influenţează şi el asupra producţiei şi productivităţii muncii în industria extractivă.

Parafina are un punct de solidificare ridicat, ceea ce face ca prezenţa ei în produsele petrolifere să aibă o deosebită importanţă. În cursul distilării ţiţeiurilor parafinoase, parafina este prezentă atît în motorine (combustibil Diesel), cît şi în fracţiunile de ulei şi chiar în reziduul de la distilarea păcurii.

Lucrarea este împărţită în două părţi: prima parte priveşte extracţia, iar cea de-a doua, prelucrarea ţiţeiului. În ambele părţi însă, scopul autorilor a fost acela de a da cititorului metodele moderne ce trebuie aplicate în vederea înlăturării efectelor dăunătoare ale parafinei, care se fac simţite în întreaga industrie petroliferă, începînd de la stratul productiv şi pînă la rafinărie.

Avînd la îndemînă — strînse la un loc — mai multe metode de felul acesta, inginerul sau tehnicianul petrolist poate alege pe aceea care-l va conduce la ridicarea producţiei şi a productivităţii muncii.

Un merit al autorilor lucrării îl constituie faptul de a fi popularizat în rîndul metodelor înaintate de muncă în industria petroliferă şi pe acelea ale muncitorilor, tehnicienilor şi inginerilor din ţara noastră. Astfel, sînt descrise curăţitoarele zburătoare, folosite le deparafinarea ţevilor de extracţie, curăţitoare concepute şi realizate de către inginerii Călinescu şi Mihăilescu.

De asemenea, în subcapitolul „Metode mecanice de deparafinare la sondele exploatate prin pompaj cu prăjini" se arată că în R.P.R. „la sondele cu adîncimi mari, la care se utilizează pompe tip P, pentru a nu se pierde ţiţeiul din ţevile de extracţie la manevrarea garniturilor de prăjini, se utilizează o baionetă de întregire, elaborată de inginerul romîn Donţov".

Printre lucrările originale romîneşti, mai este menţionată aceea a colectivului Răduţă-Saghin. Este vorba de un încălzitor de inducţie original, imaginat şi realizat de către ing. Răduţă şi tehnician Saghin, folosit la deparafinarea ţevilor de extracţie".

În general, lucrarea „Parafina în extracţia şi prelucrarea ţiţeiului" vine să închidă un gol, ea constituind un îndreptar pentru inginerii şi tehnicienii din industria petroliferă.

Ing. Th. V.

A. MOCIALOV, A. ŞINKAREV: **„Cărămidă cromomagneziană pentru căptuşirea cuptoarelor de var"**, revista „Stroitelnîe Materiali" nr. 11, 1957.

Prima experienţă de căptuşire a cuptoarelor verticale de var cu cărămidă cromomagneziană se datoreşte colectivului combinatului de materiale de construcţii din Krasnopresnensk — Moscova. Cele două cuptoare verticale de var ale acestui combinat au înălţimea cuvei de 15 m şi diametrul de 2,3 m; ele funcţionează de aproape 30 de ani. Pînă în anul 1956, căptuşirea lor s-a făcut cu refractare de şamotă de diferite mărci.

Durata de funcţionare a căptuşelii, la o productivitate specifică de ordinul a 1 000 kg var/m³ volum util de cuptor, a variat între 4 şi 9 luni, iar producţia unei campanii de lucru a fost de 8—12 mii de tone.

Tendinţa de a împuţina cît mai mult posibil desele reparaţii ale cuptoarelor şi, ca atare, pierderile de producţie legate de acestea, a îndemnat pe lucrătorii indutriei de var să caute căile de mărire a perioadei de funcţionare a cuptoarelor între două reparaţii. În acest scop, în anul 1956, s-a montat în cuptoare pîlnia rotativă de încărcare, s-a introdus insuflarea cu presiune mărită şi s-a micşorat mărimea bulgărilor de piatră de var şi de antracit. Concomitent cu acestea s-a procedat la înlocuirea căptuşelii de şamotă cu cromomagnezită.

A fost aleasă pentru căptuşirea cutoarelor cărămida radială, fabricată la Panteleimonovsk pentru cuptoarele rotative de clincher.

Cuptoarele au fost căptuşite în felul următor: zona de răcire, adică primii trei metri de la bază şi zona de preîncălzire, şi partea liberă a cuptorului, adică cei 5 m de la capătul de sus, au fost executate din şamotă, iar zona temperaturilor ridicate, adică cei 7 m de la mijlocul cuptorului, a fost executată din cromomagnezită.

În cuptorul nr. 2, căptuşeala de cromomagnezită a fost executată din două inele cu grosimea globală de 400 mm, iar în cuptorul nr. 1, unul dintre inele a fost executat din cromomagnezită, iar cel de-al doilea (spre exterior) din jumătăţi de cărămizi întrebuinţate, de şamotă, marca D-6. La ambele cuptoare, spaţiul dintre cărămida refractară şi mantaua metalică a fost umplut cu diatomită.

Zidirea căptuşelii cu cărămizi cromomagneziene s-a executat uscat, cu rosturi cît mai mici. După zidirea fiecărui rînd de cărămizi, rosturile au fost umplute cu praf de minereu de cromit fin măcinat (cuptorul nr. 2) sau cu praf de cărămidă cromomagneziană (cuptorul nr. 1). Zidirea uscată permite darea în exploatare a cuptorului fără uscarea căptuşelii.

Cuptoarele astfel căptuşite, după numai 24 de ore de la aprindere, au dat var bine ars, iar după 36—40 de ore au reuşit să atingă producţia normală (1 700—2 000 kg/m³).

Totuşi, datorită unui complex de factori, cum sînt: întrebuinţarea de bulgări mici de calcar şi de antracit, insuflarea aerului de combustie la presiunea de 600 mm col apă, productivitatea mare a cuptorului (productivitatea specifică pe secţiune 25 t/m² în 24 de ore şi pe volum util 2 000 kg/m³ în 24 de ore), exploatarea căptuşelii descrise decurge în condiţii relativ grele.

Cuptoarele cu căptuşeală de cromomagnezită funcţionează mai mult de un an. Cuptorul nr. 2, într-un interval de timp de 15 luni, a fost oprit de două ori din cauza lipsei de piatră, iar cuptorul nr. 1 într-un an a fost oprit o singură dată. Pentru a se putea păstra căptuşeala, oprirea s-a făcut cu cuptorul complet încărcat. Timp de 7—10 zile, combustibilul din cuptor a ars cu tiraj natural şi cuptorul s-a răcit treptat. După descărcarea cuptorului, a fost verificată starea căptuşelii, cu care ocazie, în parte superioară, căptuşită cu şamotă, s-au găsit lipituri.

La a doua oprire, la limita dintre şamotă şi cromomagnezită, căptuşeala de şamotă a fost atît de topită, încît s-a impus înlocuirea suprafeţei stricate (circa 1 m²) cu cromomagnezită. Uzura inelului de cromomagnezită a reprezentat 150 mm în adîncime (din cărămizile rîndului interior au rămas numai 50 mm).

Campania cuptoarelor nu s-a terminat încă, dar datele obţinute prezintă, după părerea autorilor, un interes deosebit. Cuptorul nr. 2 a produs în 15 luni 31 mii de tone de var, iar cuptorul nr. 1 a produs într-un an 23 mii de tone.

În concluzie, avînd în vedere avantajele folosirii cromomagnezitei la căptuşirea cuptoarelor, se recomandă înlocuirea şamotei cu acest material, metodă a cărei eficienţă este concretizată în tabela următoare.

Căptuşeala	Costul recăptuşirii totale mii ruble	Producţia de var într-o campanie mii tone	Costul recăptuşirii pe o tonă var ruble
Şamotă	60—65	9	6,96
Cromomagnezită	75	31	2,42

Aşadar, se poate uşor calcula că, la o producţie anuală de 50 mii t de var, numai în ce priveşte costul de reparaţii ale cuptoarelor economia realizată reprezintă peste 227 mii ruble.

Deci, din cele expuse, se poate trage concluzia că întrebuinţarea cărămizilor cromomagneziene permite prelungirea campaniei de funcţionare şi, datorită evitării lipiturilor, producţia de var se măreşte, calitatea varului se îmbunătăţeşte, iar consumul specific de combustibil se reduce.

Materialul cel mai adecvat căptuşirii cuptoarelor de var îl constituie cărămida cromomagneziană, marca XM-2 sau XM-3, motiv pentru care cei doi autori îşi încheie lucrarea recomandînd Comisiei de Stat a Planificării din U.R.S.S. ca, la planificarea măririi producţiei de cromomagnezită, să ia în considerare şi necesităţile industriei de var.

Ing. Gh. G.

MANUALUL INGINERULUI CHIMIST, VOL. V

Editura Tehnică 1957, 765 pag.

Încă din 1951, Editura Tehnică a început publicarea volumelor care formează seria „Manualului Inginerului Chimist".

Primele două volume, apărute sub coordonarea acad. C. D. Neniţeascu şi ing. Viorica Ioan, reprezintă o culegere de tabele cu date fizico-chimice şi tehnice, necesare atît cercetătorilor din laboratore, cît şi inginerilor şi tehnicienilor din diferite sectoare ale industriei chimice.

Volumele III şi IV, coordonate de prof. dr. ing. Em. Bratu, Laureat al Premiului de Stat şi de ing. Edith Beral, tratînd cele mai importante probleme teoretice şi practice referitoare la procesele şi aparatele din tehnologia chimică, cuprind o parte însemnată din cunoştinţele fundamentale necesare oricărui inginer şi oricărui tehnician din industria chimică.

Cu volumul V, apărut recent, sub coordonarea ing. Edith Beral, începe partea a III-a şi ultimă a Manualului Inginerului Chimist, al cărui titlu este „Combustia, combustibilii şi chimizarea lor".

Studiind structura acestei părţi, vol. V : Combustia, Combustibilii-solizi, Combustibilii lichizi, Combustibilii gazoşi şi Prelucrarea gudroanelor şi vol. VI : Chimizarea lemnului şi Metanul ca materie primă pentru industria chimică, se observă că ideea fundamentală care a stat la alegerea ei este arătarea importanţei pe care o prezintă combustibilii clasici, nu numai ca sursă de energie, ci, mai ales, ca materie primă pentru industria chimică.

O asemenea lucrare ar fi putut fi tratată în două moduri : fie tratîndu-se pe rînd combustibilii ca sursă energetică şi apoi ca materie primă pentru industria chimică, fie tratîndu-se fiecare combustibil în parte, mai întîi ca sursă de energie şi apoi, imediat, ca materie primă chimică.

În manual, s-a ales prima variantă de structură. Credem însă că, în acest caz, ar fi fost poate mai bine ca secţiunea „Prelucrarea gudroanelor" — deşi strîns legată de secţiunea „Combustibilii solizi" — să fie tratată în volumul VI al manualului, care cuprinde numai secţiuni privitoare la valorificarea pe cale chimică a combustibililor. De asemenea, se simte lipsa, în acest volum, a unei secţiuni referitoare la ţiţeiul ca materie primă pentru industria chimică. Este o problemă de importanţă actuală mult prea mare ca să nu fie tratată în manual, chiar într-un spaţiu restrîns, independent de faptul că ea va forma obiectul unei lucrări aparte, care va apare ulterior, aşa cum se anunţă în prefaţa părţii a III-a a „Manualului Inginerului Chimist".

În cele ce urmează, se va analiza — pe scurt — conţinutul celor cinci secţiuni care formează volumul V al Manualului Inginerului Chimist.

Secţiunea „Combustia" (autor prof. dr. ing. I. Blum) tratează în 87 de pagini, problema arderii sub toate aspectele ei teoretice şi practice : determinarea puterii calorifice prin calcul şi cu ajutorul diferitelor tipuri de calorimetre, bilanţul material al combustiei (combustia completă a combustibililor solizi, lichizi şi gazoşi, combustia incompletă etc.), bilanţul termic al combustiei (temperatura de ardere, calculul pierderilor de căldură, calcule termotehnice cu ajutorul diagramelor etc.), comportarea la ardere a combustibililor gazoşi, lichizi şi solizi. Secţiunea se termină cu indicarea, foarte pe scurt, a celor mai importante tipuri de focare.

Lucrarea prezintă o deosebită valoare, atît prin fondul, cît şi prin redactarea ei. Înşiruirea logică a noţiunilor, împletirea datelor teoretice cu exemple numerice, completarea textului cu un număr însemnat de tabele şi de diagrame bine alese, evitarea noţiunilor inutile pentru un manual inginerese sînt calităţi ale acestei secţiuni. Foarte bine ales este îndeosebi materialul care formează conţinutul capitolului „Efectuarea calculelor termotehnice cu ajutorul diagramelor".

Scrisă clar, concis, la un nivel tehnologic înalt, secţiunea „Combustia" reprezintă un valoros material documentar pentru cei ce vor să se iniţieze în acest domeniu.

Secţiunea „Combustibilii solizi" (autor prof. dr. ing. I. Blum) cuprinde, în 246 de pagini, probleme importante referitoare la structura chimică şi la chimismul de formare a mineralelor combustibile, la clasificarea combustibililor fosili, la compoziţia şi analiza lor, cum şi procesele tehnologice aplicate cărbunilor fosili : prepararea mecanică, deshidratarea, brichetarea, semicarbonizarea şi cocsificarea. Cum era şi logic, s-a insistat mai puţin asupra problemelor de geneză şi de structură ale combustibililor fosili, avînd în vedere că acestea prezintă mai mult interes pentru un inginer minier. Capitolul „Clasificarea combustibililor fosili", deşi poate — la prima vedere — are un caracter mai specific, nu este inutil, deoarece permite înţelegerea încadrării cărbunilor din R.P.R. în diferite sisteme de clasificare.

Analizele cărbunilor fosili sînt menţionate numai în principiu, ele formînd obiectul numeroaselor STAS-uri indicate de autor pentru cei care vor să cunoască mai în amănunt această problemă.

Dintre procesele tehnologice, o deosebită dezvoltare s-a dat capitolului privitor la cocsificare, ţinînd seama de importanţa pe care acest proces o prezintă pentru industria chimică prin valorificarea subproduselor ce rezultă. Capitolul este bine documentat : el conţine date tehnologice caracteristice, descrieri şi scheme de instalaţii, tabele şi diagrame sugestive. Se insistă asupra unor metode de lucru sau tipuri de instalaţii utilizate în U.R.S.S.. Ar fi fost, poate, bine să se dea mai multe indicaţii tehnico-economice asupra stadiului actual al dezvoltării industriei prelucrării cărbunilor la noi în ţară.

Secţiunea „Combustibilii lichizi" (dr. ing. C. N. Debie, Laureat al Premiului de Stat) cuprinde — în 214 pagini — o serie de noţiuni generale în legătură cu proprietăţile specifice şi cu metodele curente de analiză ale combustibililor lichizi naturali, compoziţia şi proprietăţile caracteristice ale ţiţeiului, procedeele de fabricare a combustibililor lichizi de sinteză : hidrogenarea cărbunilor fosili şi sinteza Fischer-Tropsch (foarte pe scurt, ele fiind tratate mai pe larg în cadrul altor secţiuni), apoi cracarea termică şi catalitică a fracţiunilor grele din ţiţei etc. Materialul este prezentat destul de sistematic şi documentat ; partea descriptivă este limitată potrivit unui manual ingineresc. Foarte numeroase sînt diagramele şi tabelele de caracteristici ale diferitelor fracţiuni sau componenţi ai fracţiunilor de combustibili lichizi. În ansamblul ei, secţiunea „Combustibili lichizi" pote fi considerată corect prezentată.

Secţiunea „Combustibilii gazoşi" este alcătuită din două capitole mari : Gaze combustibile naturale (autor ing. Mircea Constantinescu şi ing. Al. Stan) şi Gaze combustibile artificiale obţinute din cărbuni (autor prof. dr. ing. I. Blum).

Primul capitol cuprinde într un spaţiu foarte limitat — 43 de pagini — un număr mare de date privind caracteristicile fizice, chimice şi termodinamice ale gazului metan, calculul conductelor şi măsurarea debitului de gaz, arderea gazului metan (aerul necesar arderii, temperatura de ardere, arderea metanului în focare industriale), apoi prezentarea gazelor combustibile comprimate şi lichefiate în butelii : gaz metan, propan şi butan, acetilenă. Caracterul întregului capitol este cel tehnologic superior, atît prin textul succint, plin de formule şi tabele de caracteristici tehnice, cît şi prin diagramele pe care le cuprinde.

Al doilea capitol, „Gaze combustibile artificiale obţinute din cărbuni" (71 de pagini) tratează problemele legate de gazificarea cărbunilor, reacţii fundamentale, diverse procese de gazificare, combustibilii folosiţi şi tipurile de gazogene. La sfîrşit, se dau cîteva indicaţii asupra problemei gazificării subterane a cărbunilor. Acest capitol cuprinde, de asemenea, numeroase formule de calcul şi date tehnologice ; ele sînt discutate mai pe larg decît în capitolul precedent, astfel încît prin structură şi prezentare, capitolul „Gaze combustibile artificiale" se apropie mai mult de secţiunea „Combustibilii solizi" decît de capitolul „Gaze combustibile naturale", cu care formează secţiunea. Se pune, de asemenea, accentul mai ales pe descrierea diferitelor tipuri de generator şi a mişcării materialelor prin ele. Foarte bune sînt tabelele, mai cu seamă prin faptul că multe dintre ele conţin date comparative sugestive.

O secţiune cu reale calităţi de fond şi de prezentare este secţiunea „Prelucrarea gudroanelor" (autor ing. Al. Altenliu). Scrisă într-un număr limitat de pagini (102 pagini), număr poate chiar prea limitat pentru Manualul Inginerului Chimist faţă de alte secţiuni, ea cuprinde o serie de noţiuni privind provenienţa şi constituţia gudroanelor, scheme şi principii generale de prelucrare, cum şi prezentarea celor mai importante procese de prelucrare : distilare şi rectificare, tratamente

chimice pentru extragerea benzenului, a fenolilor, a compușilor cu azot, obținerea parafinei, a naftalinei și a antracenului, procese de cracare și procese de hidrogenare. În toată secțiunea, gudroanele au fost considerate ca atare, cu compoziție și cu proprietăți variabile în funcție de temperatura la care s-a condus procesul obținerii lor, adică nu s-au tratat separat gudroanele de semicarbonizare de cele de cocsificare, considerent judicios pentru un manual tehnologic superior.

Tabelele din text sînt, în general, bine alese. Poate tabela cu indicarea compușilor rezultați prin carbonizarea cărbunilor la temperaturi joase și înalte, care cuprinde formula restrînsă a compușilor, punctele de fierbere și, uneori, prezența în gudroanele de semicarbonizare sau de cocsificare, deși interesantă, pare prea mare față de dezvoltarea dată secțiunii.

Trebuie lăudată străduința autorului de a exemplifica textul, acolo unde a fost posibil, cu exemple luate din industria cocso-chimică din țara noastră.

În ansamblul lui, volumul V al „Manualului Inginerului Chimist", prin bogatul material documentar pe care îl conține, reprezintă un valoros ghid pentru inginerii chimiști și pentru tehnicienii din industria chimică, care se interesează de problemele combustiei, ale combustibililor și ale chimizăriilor.

*** **Materiale ceramice suprarefractare,** Angewandte Chemie, 1957.

SUB noțiunea materiale ceramice suprarefractare se înțeleg acelea care rezistă la temperaturi de peste 1700°C fără a se deforma. Pe lîngă această proprietate, se cere ca aceste produse să fie rezistente la coroziune și la eroziune, la frecare, la presiune, la tracțiune, la acțiuni chimice, termice și mecanice. Constantele fizice cele mai importante ale unor materiale suprarefractare care corespund acestor condiții sînt date în tabela 1.

Materiale ceramice suprarefractare se întrebuințează în cantități mereu crescînde în construcția cuptoarelor de topire, de prăjire și a cuptoarelor electrice drept căptușeală, a camerelor de ardere în instalații de distilare, în industria reactoarelor nucleare, în industria electrică, etc.

Unele materiale suprarefractare, ca de exemplu bioxidul de zirconiu și carbura de siliciu trebuie să fie stabilizate cu adaosuri, care îmbunătățesc stabilitatea termică (ZrO_2 cu 5% CaO,) sau care dau o coeziune mai mare (carbura de siliciu cu un adaos de nitrură de siliciu).

Oxizii de aluminiu, de magneziu și de zirconiu sînt mult utilizați drept căptușeală pentru cuptoare. Toți trei au o rezistență excelentă față de acțiuni de oxidare-reducere și au o conductibilitate electrică minimă. Al_2O_3 se întrebuințează în cuptoare electrice pînă la 1 900°C. Pietre de Al_2O_3, poroase servesc pentru izolare termică acolo, unde celelalte materiale similare nu pot fi întrebuințate. Bioxidul de zirconiu suferă o schimbare a stării cristaline la 1 000°C. Contracția de volum care are loc se stabilizează cu un adaos de CaO. În creuzete de ZrO_2 pot fi topite metale, care nu umectează acest material, ca de exemplu platina, paladiu, ruteniu și rodiu.

Piesele turnate din carbură de siliciu topită sînt foarte importante din cauza proprietăților avantajoase, care sînt mărite printr-un adaos de nitrură de siliciu. Duritatea acestor piese este atinsă, sau întrecută numai de Al_2O_3, B_4C și de diamant.

Extrem de stabile sînt piesele presate la cald din nitrură de bor, care rezistă la clor și aer pînă la 700°C și sînt numai puțin atacate de acid sulfuric concentrat și acid fosforic. BN are o rezistență specifică foarte înaltă de circa $10^{13}\Omega$ cm, la 25°C. Piesele presate din BN pot fi prelucrate la frezat, la strung, cu burghiu și pot fi tăiate.

Unul dintre materialele cele mai recente suprarefractare este disiliciura de molibden, care rezistă la oxidare (aer) pînă la 1 650°C. Ea rezistă la majoritatea acizilor minerali, la alcalii diluați și la sodiu, zinc, bismut și galiu topit. Piesele din disiliciura de molibden pot fi confecționate din produsul pulverizat, prin presare, sinterizare sau turnare din topitură.

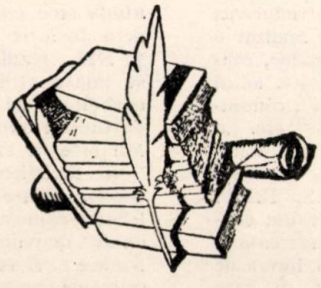
Nitrura de bor este foarte potrivită pentru fabricarea duzelor pentru motoare cu reacție, ca material de construcție pentru reactoare nucleare, pentru piesele pompelor cu care se transportă metale corosive topite, în industria electronică, etc.

Piesele de carborund fiind foarte rezistente sînt adecvate pentru căptușirea camerelor de praf, de răcire și de spălare, pentru duze la atomizoare, pentru agregate de agitare în cuptoare de prăjire și de topire, etc.

Tabela 1

Materialul	p.t. °C	Densitatea	Conductibilitatea termică 10^{-4}. $\frac{Cal}{°C.s.cm}$	Rezistența la presiune $kg/cm^2.10^3$	Coeficientul de dilatare 10^{-6}
Al_2O_3	2 015	3,97	147[2])	30	9[5])
MgO	2 800	3,58	167[2])		16[5])
ThO_2	3 300	10,01	73[2])	16	10,4[5])
ZrO_2	2 650	6,1	55[2])	22	8,7[5])
BN	3 000[1])	2,25	—	3,2[4])	7,5[5])
TaN	3 090	16,3	—	—	—
SiC	2 600[1])	3,21	1 000[3])	—	4,7
ZrC	3 540	6,73	470[3])	—	—
TaC	3 880	14,65	530[3])	—	8,2
B_4C	2 450	2,5	650	—	4,5
ZrB_2	3 000	6,08	580[3])	—	—
TaB_2	3 000	12,38	—	—	—

1) Sublimează la această temperatură. 2) La 1 000°C. 3) La 20°C, 4) Paralel cu direcția presiunii. 5) Valori medii între 25 și 1 500°C.



În cadrul Secției de Chimie a Consiliului Central A.S.I.T. s-a constituit la finele anului 1957 și și-a început în acest an activitatea, o comisie de polimeri, având ca obiect problemele în legătură cu sinteza și prelucrarea maselor plastice, a cauciucului și a polimerilor pentru fibre sintetice și lacuri, în toate ramurile de activitate.

În programul de lucru pe anul 1958, Comisia și-a propus să organizeze o serie de discuții tehnice în problemele de actualitate. Pentru început s-au stabilit discuții pe temele: *„Introducerea în practică a noilor materiale pentru corduri"*, *„Polimerii stereospecifici"* și *„Conducte din mase plastice"*. De asemenea se vor organiza discuții asupra nomenclaturii în domeniul polimerilor, problemelor dezvoltării în perspectivă etc.

În ultima parte a anului, Comisia va organiza o consfătuire în care să se ridice problemele între producătorii și prelucrătorii de polimeri pe de o parte și între aceștia și consumatori pe de altă parte.

Prin specialiștii săi, Comisia urmează să răspundă la consultațiile membrilor A.S.I.T. în privința polimerilor. Cererile de consultații se primesc la Secretariatul Secției de Chimie — tov. ing. Rodica Stoica.

*

CONSFĂTUIREA CU TEMELE: „VALORIFICAREA GAZELOR SĂRACE CU BIOXID DE SULF" ȘI „INTRODUCEREA TEHNICII NOI ȘI PERFECȚIONAREA PROCESELOR TEHNOLOGICE ÎN METALURGIA PLUMBULUI"

În zilele de 28, 29 și 30 noiembrie 1957, a avut loc la Baia Mare consfătuirea cu temele *„Valorificarea gazelor sărace cu bioxid de sulf"* și *„Introducerea tehnicii noi și perfecționarea proceselor tehnologice în metalurgia plumbului"*, organizată de către Secția Chimie a Consiliului Central A.S.I.T. (Comisiile Industrie anorganică de bază și Metalurgie neferoasă) în colaborare cu Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei și Secția Chimie-Metalurgie a Filialei A.S.I.T. Reg. Baia Mare.

În consfătuire, au fost puse în dezbatere procedeele elaborate și propuse de diferiți cercetători, în vederea valorificării bioxidului de sulf din gazele sărace. De asemenea, a fost dezbătută, pe baza rezultatelor obținute de Institutele de Cercetări și a practicii uzinelor de plumb din țara noastră și din străinătate, problema îmbunătățirii proceselor tehnologice în metalurgia plumbului.

Deschizînd lucrările consfătuirii, tov. ing. Ion Deleanu, secretar general al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei, a salutat în numele conducerii M.I.P.Ch. inițiativa organizării de către A.S.I.T. a consfătuirii, subliniind importanța problemelor puse în dezbatere. Vorbitorul a arătat că, în ultimii ani, industria metalurgiei neferoase ca și industria de acid sulfuric din țara noastră au realizat succese însemnate. Numeroase recomandări ale consfătuirilor A.S.I.T., însușite de către conducerea ministerului, au fost introduse în practică. Astfel, s-au realizat introducerea sistemelor de desprăfuire intensivă a gazelor de la cuptoarele de topire, desulfurarea înaintată la mesele de aglomerare, introducerea decuprării fine cu sulf etc. În ultimul timp, s-a realizat o veche recomandare a consfătuirilor A.S.I.T., și anume, concentrarea producției de metale pe uzine specializate, adică concentrarea producției de plumb la uzina „1 Mai", concentrarea producției de zinc la uzina „21 Decembrie" etc. Cu toate acestea, în industria plumbului nu avem încă o mecanizare a muncii satisfăcătoare, randamentele de extracție nu sînt încă la nivelul celor realizate în U.R.S.S., R.P.P. sau R.D.G., nu valorificăm toate elementele utile din concentratele plumboase. În sectoarele metalurgiei neferoase și a acidului sulfuric, se mai pierd încă anual, sub formă de bioxid de sulf diluat în gazele metalurgice sau ca gaze reziduale de la instalațiile de contact, aproximativ 16 000 t sulf, ceea ce reprezintă circa 45 000 t acid sulfuric. Prin aceasta, în afara pierderii materiale directe, rezultă și o impurificare a atmosferei în jurul uzinelor, cu toate urmările ce decurg din aceasta.

Conducerea Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei, a arătat în încheiere tov. ing. I. Deleanu, acordă importanța cuvenită problemelor legate de valorificarea bioxidului de sulf din gazele sărace și de tehnica nouă în metalurgia plumbului și va primi cu multă atenție și încredere propunerile ce se vor face în consfătuire.

În continuare, au fost prezentate referatele și comunicările din cadrul temei *„Valorificarea gazelor sărace cu bioxid de sulf"*.

În referatul *„Aspecte tehnice, economice și de protecția muncii ale valorificării SO_2 din gazele sărace"*, ing. Andrei Blankenberg (Uz.„ GH. GHEORGHIU DEJ") a definit instalațiile care generează gaze diluate, subliniind că aceste gaze au o concentratie ce variază în limite largi și că ele, pe lîngă bioxid de sulf, transportă o cantitate apreciabilă de compuși metalici ca oxizi de plumb, de zinc și de arsen. Referentul a insistat asupra necesității — din punct de vedere economic și igienic — de a se desprăfui și valorifica aceste gaze.

Ing. Ossia Geller — (ICECHIM) a prezentat comunicarea *„Stadiul cercetărilor de valorificare a SO_2 din gazele sărace, prin procedeul catalizei umede în spumă"*. Lucrarea propune utilizarea SO_2 din gazele sărace la obținerea acidului sulfuric pe calea catalizei umede. Catalizatorul utilizat este ionul Mn^{2+} introdus sub formă de sulfat sau, piroluzită naturală fin măcinată. În sistemul de conducere continuă a procesului, se obține un acid de concentrație 20—35 % care se utilizează la atacul serpentinelor indigene; $MgSO_4$ rezultat din atacul serpentinei este descompus pirolitic, iar gazele de la piroliză (cu 7 % SO_2) sînt trimise la fabricile de acid sulfuric. Simultan, se obțin două produse valoroase: magnezită și pămînt decolorant.

Conf. ing. Laura Grigoriu (Centrul de Cercetări metalurgice al Academiei R.R.R.) a expus comunicarea *„Recuperarea bioxidului de sulf din gazele de la metalurgia plumbului"*, care prezintă o metodă de valorificare a SO_2 prin procedeul catalizei umede în regim de spumă, folosind drept catalizator ionul Fe^{2+} introdus sub formă de sulfat feros.

În comunicarea *„Valorificarea SO_2 din gazele diluate ale* furnalelor metalurgice", ing. Ion Strugaru (ICECHIM) a prezentat o variantă, în care se efectuează cataliza umedă a SO_2 la acid sulfuric, într-o suspensie apoasă de serpentină, fără adaosul unei sări de mangan sau fier, deoarece serpentina însăși conține oxizi de mangan și fier. Procesul se completează prin reacția de neutralizare a acidului sulfuric rezultat, cu formare de $MgSO_4$, care este descompus termic de MgO și SO_2, ce este trimis la fabrica de acid sulfuric. De asemenea, se pot obține un pămînt decolorant și cea mai mare parte din nichelul conținut în serpentină.

Comunicarea *„Valorificarea minereurilor sărace de mangan cu ajutorul-gazelor industriale conținînd SO_2"* de ing. Ovidiu Creangă (ICECHIM) a prezentat un procedeu în care minereurile de mangan sărace sînt atacate cu SO_2, obținîndu se o soluție ce conține sulfat de mangan, acid sulfuric, acid fosforic și sulfat feric. Barbotîndu-se în soluție CO_2 și NH_3, rezultă o soluție de sulfat și fosfat de amoniu ce se poate utiliza ca îngrășămînt și un precipitat conținînd carbonații de mangan și de fier din care, prin calcinare, se obține un oxid mixt de Mn_2O_3 și F_2O_3 în care raportul Fe : Mn este de circa 1 : 20.

În încheierea lucrărilor din cadrul temei *„Valorificarea gazelor sărace cu bioxid de sulf"* a fost prezentat *„Studiul tehnico-economic asupra valorificării sulfului din gazele reziduale"* de chim. Simion Lucescu și chim. Axente Sever Banciu, care — după trecerea în revistă a procedeelor realizate industrial în alte țări și a procedeelor studiate în țara noastră — a supus acestea din urmă unei analize economice. Autorii studiului au ajuns la concluzia

că, la fabricile de acid sulfuric de contact, valorificarea bioxidului de sulf conținut în gazele reziduale se poate face mai economic și mai ușor prin procedeul catalizei umede. Pentru valorificarea SO_2 din gazele metalurgiei neferoase, studiul a recomandat procedeul mixt mangan-amoniac, Pentru ambele procedee, s-a recomandat continuarea cercetărilor în fază pilot, pentru precizarea parametrilor tehnico-economici.

Au fost apoi prezentate referatele și comunicările din cadrul temei *„Introducerea tehnicii noi și perfecționarea proceselor tehnologice în metalurgia plumbului"*.

Ing. Andrei Kardoș (uzina „1 Mai") a expus în referatul său *„Condițiile tehnico-economice actuale de extracție a plumbului la uzina „1 Mai"* progresele tehnice realizate care au dus, între altele, la reducerea cheltuielilor de prelucrare cu 9,3 % față de anul 1956, cum și sarcinile care stau pe viitor în fața uzinei, pentru îmbunătățirea activității ei.

Comunicarea *„Studiu comparativ pentru stabilirea tehnologiei de rafinare a plumbului brut"* de candidat în științe tehnice ing. Ana Moscovici (ICEM) a prezentat lucrările executate în vederea îmbunătățirii tehnologiei de rafinare a plumbului brut privind fazele de decuprare, dezantimoniere și debismutare, făcînd o analiză critică a procedeelor existente, pe baza rezultatelor experimentale obținute și trăgînd concluzii asupra celor mai avantajoase scheme tehnologice. Autoarea recomandă aplicarea dezantimonierii alcaline, umedă sau uscată, și mai cu seamă rafinarea electrolitică a plumbului decuprat sau dezantimoniat, ceea ce ar permite mărirea cu 3 % a cantității de plumb obținută din concentrat, obținerea unui material de calitate superioară rezistent la coroziune, valorificarea cu randamente ridicate a metalelor însoțitoare, bismut, aur, argint, cum și îmbunătățirea condițiilor de muncă la faza de fabricație a plumbului care în prezent, prezintă cea mai mare toxicitate.

În comunicarea *„Prelucrarea minereurilor și a concentratelor de plumb, cupru, zinc, prin clorurare cu clorură ferică"* de ing. Jules Dodun, dr. ing. Alex. Isopescu, ing. Ana Moscovici și Jack Berman (ICEM) au fost prezentate rezultatele obținute prin tratarea diferitelor concentrate de plumb cu conținut de cupru și zinc și a concentratelor colective fin concrescute. Obținerea plumbului prin acest procedeu se face în cinci faze, cu un randament direct în plumb de peste 85 %, în timp ce prin procedeul pirometalurgic sînt necesare zece faze, randamentul direct fiind de numai 50 %. Temperatura de lucru folosită pînă la obținerea clorurii de plumb este de maximum 110°C. Procedeul permite recuperarea sulfului, a metalelor uzuale și prețioase și, eventual, a metalelor rare și disperse care se pierd în mare parte la procedeele pirometalurgice.

În referatul *„Studiul critic al metalurgiei extractive a plumbului în R.P.R. în comparație cu industriile asemănătoare din țările socialiste"* de ing. Romulus Grigorescu și ing. Ion Dumitrescu (M.I.P.Ch.), a fost analizată situația metalurgiei extractive a plumbului în țara noastră, în comparație cu uzinele de plumb din U.R.S.S. R. P. Polonă, R. D. Germană, R. Cehoslovacă, și din R. P. F. Jugoslavia. Pe baza acestei analize, referenții au propus o serie de măsuri, între care : examinarea posibilității reflotării cuprului din concentratele plumbo-cuproase, construirea unor depozite pentru înmagazinarea concentratelor miniere dotate cu mijloace mecanizate, dotarea fazelor de prăjire și aglomerare cu instalații de filtrarea gazelor corespunzătoare, dotarea principalelor faze tehnologice cu aparate de măsură și de control înregistratoare și studierea posibilității de prăjire în pat fluidizat a concentratelor plumboase și plumbo-cuproase.

Ing. Ion Buda (M.I.P.Ch.) a prezentat referatul *„Recuperarea metalelor utile din zguri, prin procedeul Fuming"* în care — pe baza rezultatelor obținute la Combinatul de plumb și zinc din Ustkamenogorsk, cum și la uzinele din alte țări-a recomandat introducerea și în țara noastră a acestui procedeu care ar permite recuperarea unor importante cantități de metale utile din zguri, atît din cele adunate în halde, cît și din cele ce rezultă din producția curentă a uzinelor noastre de metale neferoase.

În comunicarea *„Posibilități de folosire a gazului metan în procesele metalurgice din metalurgia neferoasă"*, prof. ing. Alex. Lupu (Institutul Politehnic — București) a arătat că, într-o aparatură simplă de laborator ce reproduce în mare parte condițiile din uzină, s-a reușit reducerea cu metan a aglomeratului zincos, obținîndu-se randamente de condensare de peste 90 %. S-au făcut încercări și cu concentrat plumbos, obținîndu-se randamente de același ordin. Metanul elimină folosirea altor combustibili, care uneori se transportă de la distanțe mari și poate fi complet folosit prin aceea că și produsele rezultate — gazele de reducere — pot fi utilizate în bună parte chiar la încălzirea retortelor. Realizarea industrială a unui astfel de proces ar duce la condiții de lucru mult mai ușoare decît cele existente, ar mări randamentul de extragere (70—80 %) al instalațiilor actuale și ar permite o mecanizare foarte avansată a procesului. În prezent se fac încercări de reducere directă a concentratelor crude, cu rezultate satisfăcătoare.

La discuțiile ce au urmat, au luat parte : ing. I. Szappanyos (Uz. „Gh. Gheorghiu Dej"), ing. Vasilov (Sectorul de cercetări miniere „Petre Gheorghe"), ing. I. Vișa (M.I.P.Ch.), ing. Partenie (Uz. Gh. Gheorghiu Dej), ing. Stănoiu, ing. Al. Csiky (Uz. „1 Mai"), Ing. L. Scholtz, ing. E. Steckel (Uz. Gh. Gheorghiu Dej), prof. ing. Al. Lupu, ing. Phanhauser (ICEM), ing. Koncz B., (Uz. „Gh. Gheorghiu Dej"), ing. I. Pavlon (Uz. Gh. Gheorghiu Dej), dr. ing. Al. Isopescu, ing. Mihalcea (comitetul P.M.R. Reg. Baia Mare), și ing. N. Marinescu (M.I.P.Ch.).

Ing. I. Deleanu a dat apoi citire proiectului de recomandări ale consfătuirii.

Cuvîntul de închidere a fost rostit de ing. B. Koncz, președintele Secției Metalurgie Chimie a Filialei A.S.I.T. Reg. Baia Mare.

Recomandările Consfătuirii

În problema *„Valorificarea gazelor sărace cu bioxid de sulf"*, s-au determinat următoarele surse care generează astfel, de gaze : mesele de aglomerare a concentratelor zincoase ; cuptoarele tip Tellerofen de prăjire a concentratelor plumboase și mesele de aglomerare a concentratelor plumboase ; cuptoarele de convertizare a matelor cuproase ; gazele reziduale de la fabricarea acidului sulfuric de contact. Sursele de gaze diluate cu bioxid de sulf fiind astfel determinate, consfătuirea a recomandat următoarele măsuri :

1. În cazul concentratelor zincoase :

a) prăjirea concentratelor zincoase în cuptoare cu pat fluidizat pînă la maximum 1 % S ;

b) efectuarea de cercetări și experimentări, în vederea suprimării fazei de aglomerare (generatoare de gaze cu bioxid de sulf) și înlocuirea aglomerării prin peletizare ;

c) efectuarea de experiențe în vederea aglomerării prăjitului zincos de la cuptoarele cu pat fluidizat, fără adaos de concentrat zincos crud și folosind ca element combustibil cărbunele sau diferite intermediare cu conținut de cărbune ;

d) în cazul cînd experimentările recomandate la punctele *b*) și *c*) nu dau rezultate, se va avea în vedere la proiectarea noilor utilaje de la uzina „21 Decembrie", ca gazele bogate în bioxid de sulf de la cuptorul Dwight-Lloyd, după filtrarea în filtre cu saci, să fie reciclate la cuptoarele de prjăire în pat fluidizat.

2. În cazul concentratelor plumboase, să se valorifice sulful, mergînd pe următoarea linie tehnologică :

— prăjirea în pat fluidizat a concentratelor plumboase sau numai a celor plumbo-cuproase și, eventual, în amestec cu pirită auriferă și constituenții șarjei de topire (calcar, silice, zgură retur etc.) ;

— aglomerarea prăjitului plumbos în amestec cu reciclarea parțială a gazelor de aglomerare pe cuptorul de prăjire în pat fluidizat, pe care se face prăjirea plumbosului în amestec ;

— gazele de la bateria de convertizare a matelor plumbo-cuproase să fie introduse în circuitul acidului sulfuric.

3. Pentru valorificarea integrală a sulfului din mate, se recomandă centralizarea prelucrării tuturor matelor din regiune într-un singur loc — preferabil uzina „1 Mai" — în care caz va fi necesară construirea unei unități de acid sulfuric.

4. În vederea valorificării bioxidului de sulf din gazele reziduale finale de la instalația de contact, să se urmărească în primul rînd mărirea randamentului de conversie la actualele sobe de contact și, totodată, se recomandă continuarea

cercetărilor deja întreprinse, prin metodele cataliză umedă cu sulfat de mangan și cataliză umedă cu sulfat fero-feric, în stațiile pilot existente la uzinele „1 Mai" și „Gh. Gheorghiu Dej", pentru a se ajunge la parametrii de proiectare, urmărindu-se în ambele cazuri aspectul economic.

În problema „*Introducerea tehnicii noi și perfecționarea proceselor tehnologice în metalurgia plumbului*", consfătuirea a recomandat :

1. Crearea unor stocuri-tampon de concentrate plumboase, necesare unei desfășurări raționale a procesului tehnologic, rezolvîndu-se în același timp problema regulamentului de preschimbare.

2. Construirea unor depozite în vederea înmagazinării raționale a concentratelor miniere, dotate cu mijloace mecanizate de manipulare, de cîntărire și de transport.

3. Efectuarea de cercetări privind prăjirea în pat fluidizat a concentratelor plumbo-cuproase și, eventual, plumboase.

4. Dotarea cu instalații de filtrare a actualelor agregate de prăjire și de aglomerare a plumboaselor.

5. Stabilirea unei metode optime de prelucrare a prafurilor volatile.

6. Dotarea instalațiilor de topire cu o suflantă corespunzătoare, necesară măririi productivității, la minimum 50 t șarjă /m².24 ore.

7. În ceea ce privește rafinarea plumbului, se recomandă următoarea schemă aplicabilă la instalația existentă :

— decuprarea grobă în cuptor cu flacără ;
— decuprarea fină cu sulf în căldare ;
— dezantimonierea alcalină uscată ;
— dezargintarea cu zinc ;
— dezincarea alcalină uscată.

8. Pentru ameliorarea procesului de rafinare a plumbului, se recomandă :

— utilizarea căldărilor și pentru decuprarea grobă ;
— dezantimonierea cu oxigen în caz că va da rezultate mai bune decît dezantimonierea alcalină uscată ;
— dezincarea în vid ;
— debismutizarea prin procedeul calciu-magneziu a întregii cantități de plumb ;
— mărirea instalației de electroliză a scoarțelor bismutice de la uzina „Gh. Gheorghiu Dej" ;
— obținerea de plumb tare, cu conținut ridicat de stibiu, peste 35 %, în vederea reducerii importului de stibiu ;
— decuprarea înaintată (pînă la circa 3 %) a tuturor nămolurilor aurifere provenite de la fabricarea sulfatului de cupru și electroliza din cuprului.

9. Consfătuirea a considerat de o deosebită importanță procedeul de prelucrare a concentratelor plumbo-cuproase pe cale hidrometalurgică cu clorură ferică ; de aceea a subliniat în mod deosebit următoarele recomandări :

— să se întocmească proiectul de execuție al instalației semiindustriale de la combinatul chimic nr. 2 de circa 5 t concentrat prelucrat pe zi, această investiție fiind suficient justificată de rezultatele obținute pînă acum în pilotul de la uzina „Gh. Gheorghiu Dej" ;
— să se stabilească condițiile de prelucrare a clorurii de plumb pe linia cementării cu fier, regenerarea clorurii feroase prin oxidare cu aer în prezența ionului cupru și extragerea sulfului din reziduu.

10. Apreciind ca interesante posibilitățile de utilizare a gazului metan ca reducător în metalurgia neferoasă, consfătuirea a recomandat continuarea cercetărilor în direcția folosirii metanului, în procesele metalurgice din metalurgia neferoasă.

Participanții la consfătuire și-au exprimat convingerea că prin punerea în practică a acestor recomandări, se vor ameliora substanțial procesele de producție din uzinele noastre, se vor îmbunătăți condițiile de muncă ale muncitorilor și se va aduce o contribuție de seamă la efortul comun de construire a socialismului în patria noastră.

Consiliul Central A.S.I.T., Comisia de Chimie Anorganică în colaborare cu Secția de Chimie a Filialei Cluj, organizează în zilele de 20—22 martie a.c., o consfătuire cu tema: „Fabricarea acidului sulfuric din gips".

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică pentru principalele produse chimice consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute.

Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

45. BROMUL

a) din apele de sondă sau din apa lacurilor sărate care conţin bromuri în soluţie, prin clorurarea acesteia şi distilarea bromului separat cu ajutorul aburului în coloane speciale; *randament* în brom 85—90%; capacitatea economică de prelucrare a coloanelor pentru distilarea bromului 5 000 m^3 soluţie de săruri /24 ore şi m^3 secţiune. *Consumurile specifice* pentru o tonă de brom dacă se pleacă de la o soluţie cu un conţinut de peste 2,5 kg brom/m^3 sînt :

clor	580 kg
abur	80 t.

b) din apa de mare prin clorurarea acesteia şi extragerea bromului prin suflare cu aer într-un turn de desorbţie (randament de extracţie 95%) de unde amestecul de aer şi brom, conţinînd circa 5% clor faţă de conţinutul total în halogeni, este trecut prin turnuri cu umplutură stropite cu soluţii de bromat de fier, unde clorul este absorbit în proporţie de 90%, eliberîndu-se cantitatea corespunzătoare de brom. Amestecul de aer brom curăţit de clor este trecut într-un turn de absorbţie încărcat cu strunjitură de oţel în care bromul este reţinut sub forma bromurii de fier. *Randamentul* în brom al produsului finit depinde de conţinutul în brom în soluţia iniţială de săruri şi este în medie 80 %. *Consumurile specifice* pentru o tonă de brom sînt :

clor	800 kg
strunjitură de oţel	1000 kg
energie electrică	100—1000 kWh
apă	50—100 m^3
combustibilul	1 t

în ambele procedee consumîndu-se acid sulfuric pentru aducerea soluţiei de săruri la un *p*H 3—3,5, cantitatea de acid variind între 0—1 t, pentru una tonă de brom în funcţie de alcalinitatea iniţială a soluţiei.

Utilizări : Pînă acum 30 de ani producţia mondială de brom nu atingea 3 000 t/an, şi era folosit aproape integral sub formă de săruri în medicină, în fotografie şi la fabricarea unor coloranţi (eosina, safranina, etc). Acesta este motivul pentru care vreme îndelungată s-au folosit ca materii prime numai soluţii saline naturale cu un conţinut mare în brom, apa de mare nefiind luată în considerare. În această primă perioadă, primul procedeu era unicul folosit, deşi necesita o aparatură mai complicată şi se lucra la cald. Odată însă cu dezvoltarea rapidă a industriei de automobile care a determinat o creştere cantitativă şi calitativă a producţiei de benzină, consumul de antidetonanţi a crescut în mod corespunzător şi din această clasă fac parte o serie de compuşi organici ai bromului ca dibrometilena, dibrometanul şi brometilul. Aceşti produşi au ajuns în unele ţări, în ultimul timp, să consume aproximativ 95 % din cantitatea totală de brom produsă, care a crescut în ultimii 20 de ani pe plan mondial de circa 20 de ori. Creşterea masivă a consumului de brom pe plan mondial în acest scop a necesitat lărgirea bazei de materii prime în sensul utilizării unor soluţii saline naturale cu un conţinut mai scăzut în bromuri cum ar fi apele de sondă cu un conţinut de 0,15—1 kg Br/m^3 şi apa de mare al cărei conţinut în borm variază între 0,001 şi 0,007%, în paralel cu folosirea celui de al doilea procedeu care necesită o aparatură mai simplă şi care se pretează mai bine la folosirea unor materii prime abundente în cele mai multe ţări. Indiferent însă de procedeul folosit, extragerea bromului devine cu atît mai economică, cu cît concentraţia iniţială în bromuri a soluţiilor folosite este mai mare şi de aceea, de cele mai multe ori, soluţiile naturale saline ale lacurilor sau ale mărilor se concentrează în prealabil în bazine de evaporare naturale sau artificiale.

Datorită limitelor foarte largi între care variază conţinutul în brom al soluţiilor saline folosite ca materii prime, nu poate fi vorba de o capacitate minimă economică universal valabilă. În cazul folosirii apei de mare o instalaţie cu o capacitate anuală de 10 000 t brom apare rentabilă în timp ce în cazul folosirii apelor unor lacuri sărate bogate în brom, o instalaţie cu o capacitate de producţie de 1 000 t/an apare de asemenea rentabilă.

46. BUTADIENĂ $CH_2 = CHCH = CH_2$

a) prin dehidrogenarea catalitică a *n*-butilenelor la temperaturi variind între 600—625°C în prezenţă de catalizator (72,4 % MgO, 18,4 % Fe_2O_3, 4,6 % CuO, 4,6 % K_2O), în amestec cu vapori de apă şi separarea butadienei formate cu un randament de 25—30 % la o singură trecere, prin absorbţie într-o soluţie amoniacală de acetat cupros, urmată de desorbţie şi distilare, sau prin distilare extractivă cu furfurol. Consumul specific de *n*-butilene pentru o tonă de butadienă 98 % este de 1 220—1 370 kg. Randamentul procesului în butadienă variază între 65 şi 75 % raportat la cantitatea de *n*-butilene consumată. Butilenele folosite ca materie primă în fabricaţia butadienei (1—butenă sau 2—butenă) se obţin în procesul de cracare catalitică ca subproduse în amestec cu alte fracţiuni ca butan, izobutan, izobutilenă, pentan, etc. de care se separă prin distilare extractivă cu furfurol.

b) prin dehidrogenarea alcoolului etilic la acetaldehidă în prezenţa unui catalizator de dehidrogenare cum ar fi de exemplu cuprul, cu un randament de 92 % faţă de alcool, urmată de o reacţie de condensare între aldehida acetică formată şi alcoolul etilic în exces, în proporţie de 1 la 3, la temperaturi variind între 325 şi 350°C în prezenţă de catalizator (silicagel cu 2 % pentaoxid de tantal) randamentul în butadienă fiind de 28—30 % la o singură trecere. Ca produse secundare se formează eter etilic, acetat de etil, etilenă, hexene, pentene, acid acetic şi butanol, care sînt separate prin distilare şi în cea mai mare parte valorificate. Randamentul în butadienă faţă de alcoolul etilic cu recircuitarea produselor nereacţionate este de 70 %. Consumul specific de alcool etilic pentru o tonă de butadienă este de 3 000 — 3 200 l.

c) din butilenglicolul obţinut prin hidroliza acidă a amidonului şi fermentarea hidrolizatului cu *Aero-*

bacter aerogenes, urmată de esterificarea glicolului cu acid acetic la 2,3 - diacetatul butilenglicolului (randament 97 %), care este apoi pirolizat la 1,3-butadienă cu un randament de 88 %. Dintr-un hectolitru de cereale se obţin prin acest procedeu aproximativ 8,6 kg butadienă.

Utilizări: Butadiena este folosită practic integral la fabricarea elastomerilor şi în deosebi la obţinerea cauciucului sintetic Buna S (GRS) care consumă aproximativ 720 kg butadienă pentru fiecare tonă. Creşterea continuă a consumului de cauciuc sintetic în ultimele două decenii pe plan mondial, care a dus la situaţia ca în cursul anului 1957 producţia de cauciuc sintetic să o egaleze pe cea de cauciuc natural, a determinat pe de o parte o extindere rapidă, corespunzătoare a producţiei de butadienă, iar pe de altă parte o examinare foarte minuţioasă din punct de vedere economic asupra alegerii bazei de materii prime şi a procedeului cel mai avantajos. Şi din acest punct de vedere, procedeul al treilea pe linia fermentaţiei cerealelor şi transformarea butilenglicolului în butadienă, este cel mai constisitor din punct de vedere al investiţiilor şi este neeconomic şi pentru că transformă materii prime alimentare în produse industriale care pot fi conţinute şi din alte materii prime. Acest ultim argument este de asemenea valabil şi pentru procedeul al doilea în premiza în care alcoolul etilic este obţinut tot pe cale fermentativă. Ţinînd însă seama (v. alcoolul etilic) că etilena livrată de industria petrochimică constituie cea mai ieftină bază de materii prime pentru alcoolul etilic, rezultă că industria petrolieră, printr-un procedeu sau altul (*a*, *b*) într-una sau alta din variantele existente la fiecare procedeu, asigură în condiţiile cele mai economice fabricaţia butadienei.

Capacitatea economică minimă a instalaţiilor de butadienă este de 20 000 t/an pentru o linie tehnologică prin procedeul (*b*) liniile tehnologice mai mari mergînd pînă la 35 000 t/an, costul investiţiilor pentru o asemenea linie fiind de aproximativ 300 $ pe tonă an. Costul instalaţiilor pentru obţinerea butadienei prin procedeul (*c*) este de aproximativ 625 pe tonă an.

Instalaţiile pentru fabricarea butadienei din butan butilene au capacităţi ce variază între 15 000 şi 150 000 t/an, iar costul investiţiilor pe tonă an de butadienă exprimat în dolari este de 425 dacă se pleacă de la butilene, 550 dacă se pleacă de la benzină şi motorină şi 650 dacă se pleacă de la butan.

47. CARBONATUL DE SODIU Na_2CO_3

a) Prin topirea amestecului de sulfat de sodiu, carbure şi piatra de var în cuptoare rotative la temperaturi de 950—1 000°C (procedeul Leblanc) cu formare de carbonat de sodiu, sulfură de calciu şi bioxid de carbon: acesta din urmă reacţionînd asupra sulfurii de calciu regenerează sulful sub formă de hidrogen sulfurat, care oxidat la bioxid de sulf este reintrodus în circuitul de fabricaţie ca acid sulfuric pentru obţinerea sulfatului de sodiu. Cantităţile corespunzătoare, mari, de acid clorhidric rezultate în fabricarea sulfatului de sodiu prin acţiunea acidului sulfuric asupra clorurii de sodiu şi care nu îşi găseau debuşeu pe de o parte, şi consumul mare de combustibil datorită temperaturii înalte de lucru, precum şi uzura marc a utilajului pe de altă parte, au determinat ca acest procedeu lansat la 1791 să nu dureze mai mult de un secol, după care procedeul amoniacal i-a luat locul. Cu toate acestea, după alte cinci decenii, în ţările în care există zăcăminte naturale de sulfat de sodiu şi în deosebi în U.R.S.S., posibilitatea valorificării lor complexe pe linia carbonat de sodiu-sulf elementar prin procedeul Leblanc modificat, a devenit foarte actuală; acesta constă în reducerea sulfatului de sodiu natural cu cărbune urmată de carbonatarea dublă a soluţiei de sulfură de sodiu cu obţinerea de carbonat de sodiu şi hidrogen sulfurat, care apoi este oxidat la sulf elementar. O altă variantă a valorificării zăcămintelor de sulfat de sodiu elaborată tot în U.R.S.S. constă în folosirea acestuia ca materie primă în procedeul amoniacal cu formarea concomitentă de carbonat de sodiu şi de sulfat de amoniu, acesta din urmă fiind folosit în agricultură ca îngrăşămînt, singura cale de altfel, pentru obţinerea sulfatului de amoniu, fără un consum efectiv de acid sulfuric.

b) Prin tratarea clorurii de sodiu cu amoniac şi bioxid de carbon cu formare de bicarbonat de sodiu şi clorură de amoniu, şi descompunerea termică a carbonatului acid de sodiu cu formarea de carbonat de sodiu şi bioxid de carbon, care se reîntoarce în circuit (procedeul Solvay). Ca sursă de bioxid de carbon se foloseşte calcarul, prin a cărui descompunere rezultă şi oxidul de calciu ce este folosit la regenerarea amoniacului care se reîntoarce în circuit formîndu-se în paralel şi clorură de calciu. *Randament* faţă de clorura de sodiu 75 %:

Consumurile specifice de materii prime pentru o tonă de carbonat de sodiu 99 % sînt următoarele:

sare	1 360 kg
carbonat de calciu	1 090 kg
cocs	905 kg
combustibil pentru evaporare şi calcinare	407 kg
amoniac pierderi	0,75 kg
apă de răcire	60 m³
energie electrică	106 kWh.

c) Prin electroliza soluţiilor saturate de clorură de sodiu în celule speciale în care la anod se formează clorul, iar la catod se barbotează continuu bioxid de carbon în soluţia de hidroxid de sodiu formîndu-se bicarbonatul de sodiu, care precipitînd este filtrat, uscat şi apoi calcinat la carbonat de sodiu. Acest procedeu începe să fie utilizat acolo unde consumul de clor creşte în mult mai mare măsură decît cel de hidroxid de sodiu pentru care negăsindu-se debuşeu, este valorificat la carbonat de sodiu în loc să fie scurs în apele oceanelor, şi din acest punct de vedere trebuie menţionat faptul că acest procedeu valorifică complet şi util clorura de sodiu, faţă de procedeul amoniacal, în care clorura de calciu îşi găseşte utilizări restrînse şi este valorificată numai în puţine uzine, pentru cele mai multe rămînînd încă o problemă deschisă.

Utilizări: Pe plan mondial, aproximativ 25 % din producţia de carbonat de sodiu este folosită în industria sticlei, o cantitate echivalentă la fabricarea bicarbonatului de sodiu şi a hidroxidului de sodiu prin caustificare şi circa 25 % în industria chimică. Industria hîrtiei şi celulozei consumă aproximativ 4 % din producţia de sodă, cea a metalelor neferoase, 4 %, cea a săpunului 3 %, cea a prafurilor de spălare 2,5 %, industria textilă 1,5 %, rafinarea petrolului 0,5 %, epurarea apei 2,0 % etc.

Producţia mondială de carbonat de sodiu a crescut de la aproximativ 3 milioane t în anul 1913 la peste 15 milioane tone în anul 1955 şi alături de acidul sulfuric şi de clor, ea constituie un indicator al dezvoltării industriale a unei ţări. Dintre cele trei procedee descrise, procedeul amoniacal (*b*) asigură astăzi aproape 94 % din producţia mondială de sodă, aceasta variind pe ţări în limite destul de largi, în funcţie de bazele naturale de materii prime şi de balanţa consumului de clor şi de hidroxid de sodiu. Capacitatea economică minimă pentru o instalaţie de sodă prin procedeul amoniacal este de 500 t/zi, costul instalaţiilor fiind în acest caz de aproximativ 16 000 dolari pe tonă zi.

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective, cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj I, telefon 3.07.30.

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **St. Lupan**, redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuș**, — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, — membru corespondent al Academiei R.P.R. și laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei, și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R. P. R. — Redacția: București str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon. 3.57.28. și 3.07.30. Administrația și Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A.S.I.T. din întreaga țară precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central A.S.I.T. 071012 DOC B.R.P.R. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri lei 30 anual. Prețul unui exemplar 5 lei.

Nomogramă pentru calculul analizelor de soluție de amoniac

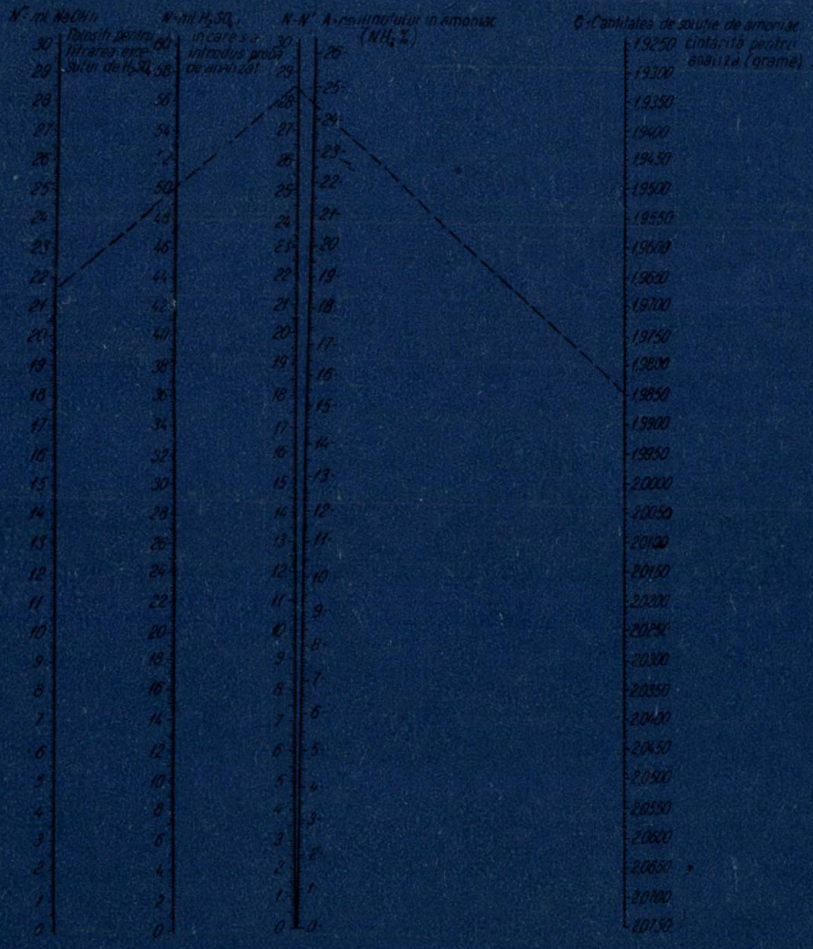
Dr. O. Frehden și ing. Sara Heller

Formula de calcul:

$$A\,\% = \frac{(N - N_1) \times 0{,}01703 \times 100}{G} = \frac{1{,}703\,(N - N_1)}{G}$$

în care:

A este conținutul în amoniac (NH_3%);
N — ml acid sulfuric n în care se introduce proba de analizat;
N_1 — ml NaOH n folosiți pentru titrarea excesului de H_2SO_4;
G — cantitatea de soluție de amoniac cîntărită pentru analiză (grame).



Exemplu:

Se cîntăresc pentru analiză 1,9850 g soluție de amoniac și se introduc în 50 ml H_2SO_4 n. Excesul de H_2SO_4 se titrează cu 21,5 ml NaOH n. Se trasează dreapta care unește punctul 21,5 de pe scala N_1 cu punctul 50 de pe scala N și se notează pe scala $N-N_1$ punctul de intersecție cu această dreaptă. Acest punct se unește cu punctul 1,9850 de pe scala G. Se citește pe scala A conținutul în NH_3 al soluției: 24,4 %.

C. 80 — Întreprinderea Poligrafică nr. 3 — R.P.R.

Lei 5.

E 1446
KAT

REVISTA DE CHIMIE

Institut de Documentare BUCUREȘTI SCHIMB - CSERE - VYMENA - WYMIANA - ТАУШ - СМЕНА

SUMAR

C. F. Powell, Mesaj adresat către oamenii de știință 181
Cr. Simionescu, In legătură cu un moment de seamă din istoria chimiei romînești 183
I. V. Robu, Asupra mecanismului cromatografiei 186
C. D. C. Costescu, Polimeri stereoizomeri 193
I. Manta, A. Stern și *P. Vass*, Contribuții la studiul fermentației oxidative a sorbitei 201
Al. Turassy și *M. Fruchter*, Fabricarea aliajului Pb—Na prin electroliza hidroxidului de sodiu topit 203
C. Gh. Macarovici și *M. Băsceanu*, Asupra disociației termice a dolomitei indigene 207

Inginer Ulisse Corina 214

LABORATOR 216
NOTE 221
DOCUMENTARE 223
NOTE ECONOMICE ȘI INDUSTRIALE 232
CRONICĂ 235

4

APRILIE 1958

REVISTA DE CHIMIE
ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI
ȘI AL ASOCIAȚIEI ȘTIINȚIFICE A INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Nr. 4
ANUL IX
APRILIE
1958

СОДЕРЖАНИЕ

Е. Ф. Повелл: Послание к научным деятелям . . . 181
К. Симионеску: Об одном важном моменте в истории румынской химии . . . 183
И. В. Робу, О механике хроматографии . . . 186
К. Д.К. Костеску, Стереоизомерные полимеры . . . 193
И. Манта, А. Штерн, П. Васс, К вопросу изучения окисляющей ферментации сорбита 201
А. Турасси и М. Фрухтер, Производство сплава Pb – Na электролизом расплавленного гидрата натрия . . . 203
К. Г. Макарович и М. Бысчану, О термической диссоциации румынского доломита . 207
Инж. У. Корина . . . 214
ЛАБОРАТОРИЯ . . . 216
ЗАМЕТКИ . . . 221
ДОКУМЕНТАЦИЯ . . . 223
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ . . . 232
ХРОНИКА . . . 235

SOMMAIRE

C. F. Powell: Message adressé aux savants . . . 181
Cr. Simionescu: Sur un moment important dans l'histoire de la chimie roumaine . . . 183
I. V. Robu, Sur le mécanisme de la chromatographie . . . 186
C. D. C. Costescu, Polymères stéréoisomères . . . 193
I. Manta, A. Stern et P. Vass, Contributions à l'étude de la fermentation oxidative de la sorbite . . 201
Al. Turassy et M. Fruchter, Fabrication de l'alliage Pb-Na par l'électrolyse du hydroxide de soude fondu . . . 203
C. Gh. Macarovici et M. Băsceanu, Sur la dissociation thermique de la dolomyte indigène . . . 207
Ing. U. Corina . . . 214
LABORATOIRE . . . 216
NOTES . . . 221
DOCUMENTATION . . . 223
NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES . . . 232
CHRONIQUE . . . 235

INHALTSVERZEICHNIS

C. F. Powell; Sendschreiben an die Wissenschaftler . . . 181
Cr. Simionescu: Über einen bedeutenden Zeitpunkt in der Geschichte der rumänischen Chemie . . . 183
I. V. Robu, Über den Mechanismus der Chromatographie . . . 186
C. D. C. Costescu, Stereoisomere Polymere . . . 193
I. Manta, A. Stern und P. Vass, Beiträge zum Studium der oxidierenden Fermentation von Sorbit . 201
Al. Turassy und M. Fruchter, Herstellung von Pb-Na Legierungen durch Schmelzelektrolyse von Natriumhydroxid . . . 203
C. Gh. Macarovici und M. Băsceanu, Über die thermische Dissoziation von inländischem Dolomit 207
Ing. U. Corina . . . 214
LABORATORIUM . . . 216
NOTEN . . . 221
DOKUMENTATION . . . 223
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT . . . 232
CHRONIK . . . 235

SUMMARY

C. F. Powell: Message to the scientists . . . 181
Cr. Simionescu: On an important moment in the history of the roumanian chemistry . . . 183
I. V. Robu, On the mechanism of cromatography . . . 186
C. D. C. Costescu, Strereoisomere polymers . . . 193
I. Manta, A. Stern and P. Vass, Contributions to the study of oxidative fermentation of sorbite 201
Al. Turassy and M. Fruchter, Obtention of Pb-Na alloy by electrolysis of molten sodium hydroxide 203
C. Gh. Macarovici and M. Băsceanu, On the thermic dissociation of indigenous dolomyte . . . 207
Ing. U. Corina . . . 214
LABORATORY . . . 216
NOTES . . . 221
DOCUMENTATION . . . 223
ECONOMIC AND INDUSTRIAL REPORTS FROM THE WHOLE WORLD . . . 232
CHRONICAL . . . 235

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

К. Симионеску: **Об одном важном моменте в истории румынской химии.**

Приводится речь вывающегося румынсного химика Н. Теклу, произнесенная в связи с его приемом в качестве члена Румынской Академии Наук (1880 г.), а также ответная речь Виктор Бабеша, содержащая ряд весьма важных тезисов по вопросу органического синтеза и связи между органической и неорганической химии.
54 (091) (498)

54(091)(498)
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

И. В. Робу: **О механизме хроматографии.**

На основе соотнорений выведенных ранее для процессов дифференциальной экстракции и абсорбции выводится уравнение хроматограммы разбавленных растворов, что делает возможным оценку параметров хроматографической колонки посредством лишь одной экспериментальной хроматограммы. Уравнение хроматограммы экспериментально проверено для случая = 1

545.844
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

К. Д. Костеску: **Стереоизомерные полимеры**

В первой части статьи рассматриваются известные стереоспецифические форрмы катализаторов и возможные механизмы. Во второй освещается влияние стереоспецифической полимеризации на структуру и свойства полимеров.

541.63/.64
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

И. Манта, А. Штерн и П. Васс: **К вопросу изучения окисляющей ферментации сорбита.**

Отмечается, что при приготовлении сорбозы методами глубокой ферментации сорбита под действием недокисляющих бактерий, скорость брожения и эффективность процесса прямо пропорциональны расходу и давлению воздуха. Повышение давления при постоянном расходе ведет к увеличению выхода окисляемого продукта. Практически заключается, что для применения метода глубокого брожения в случае сорбита можно предложить расход воздуха в 4 л/мин. при давлении в 2 атм.

547.42 :577.151
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

А. Турасси и М. Фрухтер: **Производство сплава Pb—Na электролизом расплавленного гидрата натрия.**

Разработана, спроектирована и сконструирована электролизная ячейка непрерывного действия для получения сплава Pb — Na Дается описание условий работы и приводится ряд технико-экономических показателей процесса .

669.45.883
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

К. Г. Макарович и М. Бысчану: **О термической диссоциации румынского доломита.**

Исследовалась термическая диссоциация румынского доломита. Одновременно проведено сравнительное изучение термического разложения арагонита, кальцита, магнезита и доломита при наличии или в отсутствии NaCl или Na_2CO_3 с целью проверки ряда теоретических выводов о химической структуре доломита. Авторы предлагают сформулировать доломит как комплекс $Mg(CO_3)_2Ca$, а не как двойную соль ($MgCO_3$, $CaCO_3$) как это обычно отмечается в литературе.

549.742.121 :541.124.
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

Е. Поппер, Р. Крачунеску и Н. Аритон: **Поведение ртутной руды по отношению к монофенилгидразодикарботиоамиду, моноалилгидразодикарботиоамиду, мононафтилгидразокарбонтоамиду.**

Описывается исследование поведения она Hg^{2+}, по отношению к монофнил, моноалил- и мононафтилгидразодикарбонтиоамиду. Установлено, что для монофенила и моноалила количественное определение иона Hg^{2+}, удовлетворяет условиям точности и чувствительности. Данный способ не рекомендуется как метод определения иона Hg^{2+}, вследствие продолжи етльности анализа.

546.492 :547 .29 8
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

В. Армяну, Д. Камболи и К. Янку: **Новый чувствительный метод обнаружения кобальта.**

Изучалось влияние различных радикалов в молекуле ацилоин-окислов на аналитические свойства комплексных соединений с металлиами. Установлено, что β-фуроин-оксим дает в присутствии ионов кобальта коричневый осадок. Реакция была проведена в микропробирке, на фарфоровой пластинке, под микроскопом и на фильтровальной бумаге.

Предел определения равен 0,16 γ Co. Чувствительность реакции 10^{-5}.

546.73 :541.486
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

Л. Крянга: **Скоростной волюметрический метод анализа щелочных амальгам.**

Описываемый способ анализа щелочных амальгам является весьма простым и быстро выполнимым, будучи основан на следующей закономерности: при разложении определенного количества амальгамы серной кислотой выделяется объем водорода, эквивалентный содержимому в амальгаме количеству натрия. Практически данный метод не нуждается в титровани, причем исключается использование реагентов и выполнение расчетов.

669.791.5.88 :545.2
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

М. Мильшток Г. Михаилеску и В. Гимуш: **получение витамина D_2 из мицелия, получаемого при производстве пенициллина.**

Авторы получили в лабораторных условиях витамин C_2 Спроектирована аппаратура, необходимая для производства данного продукта в полупромышленном масштабе.

777.16 :615.7 79.932
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

RESUMÉS

Cr. Simionescu: **Sur un moment important dans l'histoire de la chimie roumaine.**

On présente le discours de réception de l'éminent chimiste roumain N. Teclu à l'Academie Roumaine (1880), ainsi que la réponse du dr. Victor Babeș, contenant quelques théses importantes sur la synthèse organique et les relations entre la chimie organique et minérale.

54(091)(498)
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4(Aprilie)

I. V. Robu: **Sur le mécanisme de la chromatographie.**

A base des relations, déduites antérieurement pour les procès d'éxtraction et d'absorbtion differentielle, l'auteur présente une équation pour la chromatogramme des solutions diluées, qui permet l'évaluation des paramètres de la colonne chromatographique à l'aide d'une seule chromatogramme expérimentelle. L'équation est vérifiée expérimentellement pour le cas $k = 1$.

545.844
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

C. D. C. Costescu: **stéréoisomères Polymers.**

Dans la première partie, l'auteur envisage les différents types de catalyseurs stéréospécifiques et les mécanismes de réaction possibles ; la deuxième partie de l'étude examine les effets de la polymérisation stéréospécifique sur la structure et les propriétés des polymers.

541.63/.64
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

I. Manta, A. Stern et P. Vass: **Contributions à l'étude de la fermentation oxidative de la sorbite.**

Dans l'obtention de la sorbose par la méthode de fermentation en profondeur de la sorbite sous l'action des bactéries sousoxidatives, la vitesse et l'éfficacité de fermentation sont liées au débit et à la pression de l'air. Pour le même débit, une augmentation de la pression conduit à des meilleurs rendements en produit oxidé. Pratiquement, dans le cas de la fermentation en profondeur de la sorbite, des résultats satisfaisants ont été réalisés en utilisant un débit d'air de 4 l/min. et une surpression de 2 at.

547.42 :577.151
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

Al. Turassy et M. Fruchter: **Obtention de l'alliage Pb-Na par éléctrolyse du hydroxide de soude fondu.**

On a étudié, projeté et construit une cellule d'éléctrolyse continue pour la fabrication d'un alliage Pb-Na. L'article présente le mode opératoire ainsi que les indèxes tehnico-économiques du procés.

669.45.883
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

C. Gh. Macarovici et M. Băsceanu: **Sur la dissociation thermique de la dolomite indigène.**

On a examiné la dissociation thermique de la dolomite indigène ainsi que la décomposition comparative de l'aragonite, calcite, magnésite et dolomite avec ou sans addition de NaCl ou Na_2CO_3 pour vérifier quelquesunes des conclusions théorétiques sur la structure chimique de la dolomite. Les auteurs proposent une formule de complèxe pour la dolomite — $Mg(CO_3)_2Ca$ —, apparaissant comme plus logique que la formule de sel double ($MgCO_3.CaCO_3$), citée dans la littérature.

549.742.121 :541.124.7
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

E. Popper, R. Crăciuneanu et N. Ariton: **Le comportement de Hg^{2+} envers la monophenylhydrazodicarbothioamide, la monoalylhydrazodicarbothioamide et la mononaphtylhydrazodicarbothioamide.**

On présente une étude du comportement du ione Hg^{2+} envers le monophenyl-, monoalyl—et mononaphtylhydrazodicarbothioamide. Il résulte que le monophenyle et le monoalyle se pretent au dosage quantitatif du Hg^{2+}, parce que ces réactifs peuvent satisfaire au conditions de précision et sensibilité. Les auteurs ne recommandent pas cette méthode de dosage du Hg^{2+}, à cause de la durée de l'analyse.

546.492 :547.298.4
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

V. Armeanu, D. Camboli et C. Iancu: **Une nouvelle méthode d'identification du cobalte.**

On a étudié l'influence exercitée par les divers substituents dans la classe des acyloin -oxymes sur les propriétés analitiques des combinaisons complèxes avec les métaux. On a trouvé que la β -furoyne-oxyme donne en présence des ions Co^{2+} une précipité brun. On a effectué la réaction dans une microéprouvette, sur une plaque de porcelaine, sur une lamelle de microscope et sur du papier de filtre.

La limite de la détermination est de 0,16 γ Co.

La sensibilité de la réaction est de 10^{-5}.

546.73 :541.486
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

L. Creangă: **Méthode volumétrique rapide pour le dosage des amalgames alcalins.**

La méthode décrite este simple, rapide et se fonde sur le principe suivant : la décomposition d'une quantité fixe d'amalgame avec de l'acide sulfurique, dégage un volume d'hydrogène equivalant à la quantité de sodium contenue dans l'amalgame. L'application pratique de cette méthode exclue les titrations, les manipulations de réactifs et les calculs.

669.791.5.88 :545-2
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

M. Milștoc, Gh. Mihăilescu et D. Ghimuș: **L'obtention de la vitamine D_2 à partir des myceliums résultant dans fabrication de la penycilline.**

Les auteurs ont préparé la vitamine D_2 à l'échelle de laboratoire et ont projeté les installations pour l'obtention sémi industrielle de cette vitamine.

577.16 :615.779.932
Revista de Chimie, IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

KURZREFERATE

Cr. Simionescu: **Über einen bedeutenden Zeitpunkt in der Geschichte der rumänischen Chemie.**

Der Verfasser erläutert die Empfangsrede des bekannten rumänischen Chemikers N. Teclu an der Rumänischen Akademie (1880), sowie die Antwort von Dr. Victor Babeş, die einige wichtige Thesen über die organische Synthese und die Beziehungen zwischen der organischen und anorganischen Chemie enthält.

54(091)(498)
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

V. I. Robu: **Über den Mechanismus der Chromatographie.**

Auf Grund der vorher abgeleiteten Beziehungen für Extraktions- und Differentialabsorbtionsprozesse, gibt der Verfaser eine Gleichung für das Chromatogramm verdünnter Lösungen, welche die Bewertung der Parameter der chromatographischen Säule durch ein einziges Versuchschromatogramm ermöglichen. Die Gleichung wird für den Fall k = 1 bewiesen.

545.844
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

C. D. C. Costescu: **Stereoisomere Polymere.**

Im ersten Abschnitt untersucht der Verfasser die verschiedenen stereospezifischen Katalysatoren-Typen und möglichen Reaktionsmechanismen; im zweiten Abschnitt befasste man sich mit dem Einfluss der stereospezifischen Polymerisierung auf die Struktur und Eigenschaften der Polymere.

541.63/.64
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

I. Manta, A. Stern und P. Vass: **Beiträge zum Studium der oxidierenden Gärung von Sorbit.**

Bei der Herstellung von Sorbose nach der Tiefengärungsmethode des Sorbits unter Einwirkung von suboxidierenden Bakterien, ist die Gärungsgeschwindigkeit—und Wirksamkeit von der Luftmenge und dessen Druck abhängig. Bei gleicher Luftmenge, führt erhöhter Druck zu grösseren Ausbeuten des Oxydationsproduktes. Das Studium zeigt dass bei Anwendung der Tiefengärungsmethode für Sorbit, gute Ergebnisse mit einer Luftmenge von 4 l/Min und einem Überdruck von 2 at erzielt wurden.

547.42 :577.151
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

Al. Turassy und M. Fruchter: **Herstellung von Pb-Na Legierungen durch Natriumhydroxid-Schmelzelektrolyse.**

Es wurde eine kontinuierliche Elektrolysenzelle zur Herstellung von Pb-Na Legierungen untersucht, projiziert und gebaut. Die Verfasser geben die Versuchsbedingungen. sowie einige technisch-ökonomische Kennziffern des Prozesses an.

669.45.883
Revista de Chimie, IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

C. Gh. Macarovici und M. Băsceanu: **Über die thermische Dissoziation von inländischem Dolomit.**

Die Verfasser untersuchten die thermische Dissoziation von inländischem Dolomit. Gleichfalls wurde ein Vergleichsstudium über die thermische Zersetzung von Aragonit, Calcit, Magnesit und Dolomit mit und ohne Zusatz von NaCl oder Na_2CO_3 durchgeführt, um einige theoretische Schlussfolgerungen über die chemische Struktur des Dolomits zu überprüfen.

Die Verfasser empfehlen eine Komplex-Formulierung des Dolomits als $Mg(CO_3)_2Ca$ anstatt des Doppelsalzes ($MgCO_3.CaCO_3$) dass in der Literatur häufig vorkommt.

549.742.121 :541.124.7
Revista de Chimie, IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

E. Popper, R. Crăciuneanu und N. Ariton: **Das Verhalten des Hg^{2+}-Ions gegenüber Monophenylhydrazodicarbothioamid, Monoalylhydrazodicarbohioamid und Mononaptylhydrazodicarbothioamid.**

Die Verfasser untersuchten das Verhalten des Hg^{+2}—Ions gegenüber Monophenyl-, Monoalyl-und Mononaphtylhydrazodicarbothioamid. Es zeigte sich dass Monophenyl und Monoalyl, dank ihrer Genaugkeit und Empfindlichkeit, für die quantitative Bestimmung von Hg^{2+} geeignet sind aber wegen der längerer Dauer der Analyse nicht als Bestimmungsmethode für Hg^{2+} empfohlen werden.

546.492 :547.298.4
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie

V. Armeanu, D. Camboli und C. Iancu: **Eine neue Nachweismethode für Cobalt.**

Die Verfasser untersuchten den Einfluss der verschiedenen Substituenten vom Acylöin—oxym Typ auf die analytischen Eigenschaften der Komplexsalze mit Metallen. Sie fanden das β-Furoinoxim einen braunen Niederschlag mit Co^{2+} gibt. Die Reaktion wurde in einem Mikroreagenzglass, auf einer Porzellanplatte und auf Filterpapier ausgeführt. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,16γ Co.

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist $10.^{-5}$.

546.73 :541.486
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

L. Creangă: **Eine volumetrische Schnellmethode für die Bestimmung von Alkaliamalgamen.**

Die beschriebene Bestimmungsmethode für Alkaliamalgame ist einfach und schnell ausführbar und beruht auf folgendem Prinzip: Eine gewisse Menge Amalgam, mit Schwefelsäure umgesetzt, setzt ein Volumen Wasserstoff in Freiheit, dass dem Natriumgehalt des Amalgams gleichwertig ist. Die praktische Anwendung der Methode schliesst Titrationen, Reagenzien und Berechnungen aus.

669.791.5.88 :545.2
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

M. Milştoc. Gh. Mihăilescu und D. Ghimuş: **Gewinnung von Vitamin D_2 aus den Myceilien der Penycillin — Fabrikation.**

Die Verfasser erzielten das Vitamin D_2 in Laboratoriummasstab und projizierten die notwendige Aparatur für dessen Herstellung ein einer Halbindustrie — Anlage.

577.16 :615.779.932
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

SUMMARIES

Cr. Simionescu: **On an important moment in the history of the roumanian chemistry.**

The author presents the reception speech of the notorious roumanian chemist N. Teclu at the Roumanian Academy (1880), as well as the reply of dr. Victor Babeș, which contains some important conceptions on the organic synthesis and the relations between the organic and inorganic chemistry.

54(091)(498)
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 4 (Aprilie)

V. I. Robu: **On the mechanism of chromatography.**

Based on the relations, derivated in the preceding article for extraction and differential absorbtion processes, the deduction of the equation for the chromatogram of diluted solutions is given; it allows the valuation of the parameters of the chromatographic column with a single experimental chromatogram. The equation was experimentally verified in the case of $k = 1$.

545.844
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

C. D. C. Costescu: **Stereoisomere polymers.**

In the first part, the author presents the types of stereospecific catalysts and possible reaction mechanism; in the second part the efects of stereospecific polymerisation on the structure and properties of polymers were studied.

541.63/.64
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

I. Manta, A. Stern and P. Vass: **Contributions to the study of oxidative fermentation of sorbite.**

In the preparation of sorbose by the method of depth fermentation determined by the action of suboxidative bacteria, the fermentation velocity and its efficiency depend upon the air flow capacity and its pressure. At the same flow capacity, the growth of pressure leads to an increased yield of oxidised product. Practically for the application of depth fermentation for sorbite, a flow capacity of 4 l air/min and an overpressure of 2 at are needed.

547.42 :577.151
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

Al. Turassy and M. Fruchter: **Obtention of Pb - Na alloy by electrolysis of molten sodium hydroxide.**

The authors studied, projected and build an electrolytic cell, continuously operating, for the manufacture of Pb—Na alloy. The operating conditions, and some technical-economic indexes of the process are indicated.

669.45.883
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

C. Gh. Macarovici and M. Băsceanu: **On the thermal dissociation of indigenous dolomite.**

The thermal dissociation of indigenous dolomite was studied, as well as the comparative decomposition of aragonite, calcite, magnesite and dolomite with or without NaCl or Na_2CO_3 added, in order to verify some theoretical conclusions on the chemical structure of dolomite. The authors proposed a formula for dolomite, like a complex, $Mg(CO_3)_2Ca$, not as a double salt ($MgCO_3.CaCO_3$), as generally presented in literature data.

549.742.121 :541.124.7
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

E. Popper, R. Crăciuneanu and N. Ariton: **The behaviour of Hg^{2+} against monophenilhydrazodicarbothioamide, monoalylhydrazodicarbothioamide and mononaphtylhydrazodicarbothioamide.**

The article presents a study on the behaviour of the ion Hg^{2+} against monophenil-, monoalyl and mononaptylhidrazodicarbothyoamides, which showes that monophenyl and monoalyl can be used for the quantitative determination of Hg^{2+}, the method being precise and sensible. The authors do not recommend them for the determination of Hg^{2+}, because of the unsatisfactory rapidity.

546.492 :547.298.4
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

V. Armeanu, D. Camboli and C. Iancu: **A new method for the identification of cobalt.**

The authors studied the influence of different substituents from the acyloinoxyme type on the analytical properties of complex salts with metals. They found that β-furoineoxyme gives a brown precipitate in presence of Co^{2+}.

The reaction was carried out in a microtube, on a porcelain plate, and on filterpaper.

The determination limit is at 0,16 γ Co.

The sensibility of the reaction is 10^{-5}.

546.73 :541.486
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

L. Creangă: **A rapid volumetric method for the determination of alcaline amalgams.**

The exposed method for the determination of alcaline amalgams is simple, rapid and based on the following principle: by decomposition of a fixed amount of amalgam with sulfuric acid, a hydrogen volume, equivalent to the content of sodium in the amalgam, is evolved. The practical use of the method excludes titrations, reactive handling and calculations.

669.791.5.88 :555.2
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

M. Milștoc, Gh. Mihăilescu and D. Ghimuș: **Preparing vitamine D_2 from the mycellium resulted in the manufacture of penycilline.**

The authors realised the obtention of vitamine D_2 on laboratory scale and projected the necessary apparatus for its obtention in a half-industrial plant.

577.16 :615.779.932
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 4 (Aprilie)

REVISTA DE CHIMIE

Nr. 4
APRILIE
ANUL IX
1958

MŰSZAKI KÖNYVTÁR. ORSZÁGOS 1883

MESAJ ADRESAT CĂTRE OAMENII DE ȘTIINȚĂ

C. F. Powell
Președinte al Federației Mondiale a Oamenilor de Știință

LA ÎNCEPUTUL acestui an, într-o situație mult mai primejdioasă pentru omenire decît înainte, dar — totodată — mai bogată în posibilități de bunăstare, este oportun să trecem în revistă realizările și eșecurile anului ce a trecut și să încercăm să distingem principalele sarcini pentru viitor. Spre a contribui la informarea oamenilor de știință din lumea întreagă, care se consacră sarcinii de a asigura ca marile realizări științifice ale timpului nostru să nu conducă la o catastrofă nucleară, ci să fie larg folosite în toate țările pentru progresul omenirii, Federația Mondială a Oamenilor de Știință le adresează — o dată cu urările sale prietenești — următorul mesaj :

Anul 1957 s-a remarcat printr-un șir de succese deosebite ; în fizică, de exemplu, au fost realizate progrese însemnate pentru înțelegerea rolului „parității" și a legăturii sale cu reacțiile și transformările, care pun în cauză particule instabile, mezonii și hiperonii ; pe de altă parte, au fost produse — la scară redusă — reacții termonucleare controlate, succes care va apropia, fără îndoială, clipa în care vom putea conta pe acest foarte abundent izvor de energie. În domeniul biologiei, au fost realizate mari progrese în studiul constituției moleculare a celor mai mici ființe vii, în particular asupra virusurilor și asupra mecanismului de reproducere a celulelor, progrese care aduc speranța unui mare control asupra proceselor vitale și asupra bolilor.

Ritmul continuu și din ce în ce mai accentuat al descoperirilor științifice este o consecință inevitabilă a aplicării generalizate și crescînde a mijloacelor științifice la toate aspectele problemelor umane. Dacă vom izbuti să prevenim o catastrofă nucleară, va trebui să ne așteptăm la un ritm accelerat al descoperirilor științifice, cu toate surprizele și posibilitățile ce decurg și inovațiile tehnice la care acestea vor conduce. Progresele științifice ale anului trecut au fost realizate în multe țări, subliniind în felul acesta importanța punerii în valoare a tradițiilor și a capacităților științifice ale mai multor națiuni sau, mai bine, ale tuturor națiunilor. Între altele, o demonstrație strălucită a avantajelor cooperării științifice internaționale o constituie succesele legate de anul geofizic internațional. Acesta este cel mai mare efort internațional de cercetare planificată întreprins cîndva și succesul său a fost asigurat prin marea realizare a oamenilor de știință din U.R.S.S., care au așezat pe orbite doi sateliți artificiali ai pămîntului ; fără îndoială că și alte realizări asemănătoare vor urma din alte țări. Încă nu este cu putință să prevedem toate consecințele științifice și tehnice ale acestei mari realizări, dar este de pe acum evident că observarea acestor sateliți, din centrele stabilite în numeroase țări, va contribui în mare măsură la sporirea cunoștințelor noastre despre razele cosmice, ionosferă, structura pămîntului, cum și în alte domenii. Succesele acestor experiențe ne dau un exemplu concret de valoarea unui efort coordonat folosind științe și tehnici diferite.

Dar, dacă marile progrese științifice ale anului trecut subliniază caracterul internațional al științei, arătînd importanța unei colaborări mai strînse între oamenii de știință din diferite țări, ele nu au reușit — totuși — să slăbească cîtuși de puțin încordarea existentă între cele două mari grupuri de puteri. Mai mult încă, trebuie să recunoaștem că noul an începe într-o atmosferă de mare neliniște și că unele dintre noile progrese au întărit cele mai primejdioase tendințe de a face abuz de progresele științei. Cursa înarmărilor s-a accelerat și tinde să acapareze o parte din ce în ce mai mare din resursele statelor ; experiențele cu arme nucleare continuă ; avioane încărcate cu bombe de hidrogen sînt în permanență în zbor, în timp ce rachete încărcate sînt gata de a fi folosite. De aici rezultă primejdia mereu crescîndă a declanșării crizei de către unele accidente întîmplătoare sau eventuale neînțelegeri. Față de această permanentă amenințare, se înțelege că numărul celor conștienți de necesitatea imperioasă a găsirii unei ieșiri din actualul impas politic, pentru îndepărtarea unei inerente catastrofe, crește din ce în ce mai mult.

Deși se poate spune că există — într-adevăr — tot mai multe opinii influente în favoarea găsirii căii spre o înțelegere generală și ono-

rabilă, pe care toate marile puteri să o poată accepta în mod reciproc — această părere fiind în foarte mare măsură sprijinită de popoarele lumii — ar fi totuşi greşit şi primejdios să se considere că aceasta este universală şi că greutăţile întîmpinate pentru realizarea unei înţelegeri sînt numai de ordin tehnic.

Mai sînt mulţi aceia care nu înţeleg că un război dus cu arme nucleare ar constitui sfîrşitul civilizaţiei noastre, că viaţa — pentru cei ce vor supravieţui — va fi cu totul alta decît cea pe care o trăim astăzi şi că, deci, războiul — în condiţiile actuale — ar însemna distrugerea a tot ce a clădit omenirea de-a lungul ultimilor şase mii de ani. De aceea, este foarte important ca cei ce văd mai limpede pericolul ce ne ameninţă să lupte, pe toate căile şi cu toată fiinţa lor, pentru evitarea catastrofei, punîndu-se cu totul în slujba păcii şi căutînd — în acest scop — a face cît mai larg cunoscute adevăratele rezultate la care ar duce un eventual război.

Bineînţeles, că oamenii de ştiinţă trebuie să continue a contribui la orientarea opiniei publice din toate ţările în favoarea unei reglementări paşnice a divergenţelor dintre marile puteri, dar situaţia este atît de gravă, încît ei nu trebuie să se mulţumească cu declaraţii generale asupra actualelor primejdii şi cu apeluri insistente pentru o reglementare. O caracteristică esenţială a situaţiei actuale este că, chiar dacă oamenii de stat ai tuturor ţărilor s-ar declara fără rezervă în favoarea unui acord, ar mai exista totuşi încă mari dificultăţi în găsirea unei soluţii acceptabile generale. Se poate presupune, în mod rezonabil, că oamenii de stat cei mai de frunte nu doresc un război general cu arme nucleare şi nici că le consideră drept instrumente de politică; dar întreaga tehnică a timpului nostru progresează cu paşi uriaşi, iar în lipsa unui acord, primejdiile unor accidente neprevăzute ce ar putea precipita o catastrofă devin din ce în ce mai serioase.

În această situaţie, oamenilor de ştiinţă le revine o răspundere mult mai mare decît în trecut. Există o criză de încredere, combinată cu o creştere fără precedent a puterii militare. Conducătorii multor ţări îşi dau perfect de bine seama de primejdiile pe care le implică creşterea puterii distructive a armelor nucleare, dar — în lipsa încrederii reciproce — şovăie să se bazeze, în ce priveşte securitatea lor, pe acorduri a căror punere în aplicare ar fi greu de verificat. Aşadar, în actuala situaţie, cum poate fi întocmit un acord care să poată prevedea garanţii reciproce? Aceasta constituie o problemă atît de gravă şi de complexă, încît nu poate fi rezolvată decît prin chemarea laolaltă a întregii capacităţi creatoare a omenirii.

Dacă oamenii de ştiinţă urmează a înlesni rezolvarea actualelor dificultăţi politice, ar trebui ca ei să aibă un rol în chestiunile de stat, lucru pe care în trecut unii l-au considerat inoportun. Într-adevăr, se pare că oamenii de ştiinţă îşi asumă din ce în ce mai mult o răspundere individuală şi colectivă în ce priveşte utilizarea, directă şi indirectă, a activităţii lor. Într-o epocă în care ştiinţa şi tehnica vor juca un rol mereu crescînd, aceasta constituie o tendinţă care nu numai că nu poate fi împiedicată, dar — dimpotrivă — trebuie încurajată. Oamenii de ştiinţă sînt competenţi în domeniile lor specifice de studiu; de asemenea, în chestiunile de stat ei nu sînt mai puţin competenţi decît unele servicii ale multor ţări, care exercită o influenţă considerabilă asupra vieţii publice. Mai mult chiar, oamenii de ştiinţă au mai degrabă posibilitatea de a aprecia consecinţele eventuale ale propriilor lor descoperiri decît multe alte departamente ale comunităţii noastre. De aceea, ei sînt bine pregătiţi pentru a face faţă evenimentelor dintr-o lume care este în schimbare cu o repeziciune fără precedent şi pentru a cunoaşte serioasa urgenţă a actualei noastre situaţii.

Datorită tuturor acestor motive, este important ca întreaga comunitate ştiinţifică, din cît mai multe ţări, să contribuie la formarea opiniei cu o mai mare eficacitate decît în trecut. Este limpede că datoria lor imediată — în multe ţări — este aceea de a grăbi extinderea, cît mai curînd posibil, a cercetărilor şi a educaţiei ştiinţifice, în aşa fel încît ţările respective să nu rămînă în urmă în epoca ştiinţifică în care, în absenţa unui război distructiv, ne mişcăm atît de repede.

Indignaţi de felul în care s-a abuzat de ştiinţă pentru dezvoltarea armelor de distrugere în masă, unii oameni de ştiinţă au pus la îndoială legalitatea continuării cercetărilor lor. Trebuie recunoscut însă că cercetarea legilor naturii şi mijloacele controlării ei, atîta timp cît nu sînt îndreptate în scopuri distructive, a devenit o activitate absolut esenţială în vederea continuării bunăstării omenirii. Toţi oamenii de ştiinţă îşi pot continua lucrările cu conştiinţa împăcată, dacă adoptă o poziţie hotărîtă şi deschisă în vederea asigurării opiniei publice de pretutindeni că cercetările lor sînt folosite numai în scopuri umane şi nici decum distructive.

Federaţia Mondială a Oamenilor de Ştiinţă transmite tuturor oamenilor de ştiinţă cele mai bune urări pentru 1958 şi speră ca munca sa, pentru întărirea legăturilor de prietenie şi de încredere care unesc — în sarcina lor comună — pe oamenii de ştiinţă din toate ţările, să fie mai eficace decît în trecut. Federaţia va fi — aşadar — în orice moment gata să se alăture oricărei acţiuni individuale sau colective, iniţiată de către oamenii de ştiinţă, menită a asigura folosirea ştiinţei pentru bunăstarea şi pacea omenirii.

ÎN LEGĂTURĂ CU UN MOMENT DE SEAMĂ DIN ISTORIA CHIMIEI ROMÎNEȘTI *)

Prof. Cr. Simionescu
Membru corespondent al Academiei R.P.R.

DESPRE *viața și opera chimistului romîn* Nicolae Teclu *s-a scris în repetate rînduri, cuprinzîndu-se cu competență faptele care l-au făcut să se bucure de un renume mondial, chiar către sfîrșitul secolului trecut. O ultimă lucrare asupra lui* N. Teclu *a fost publicată, în paginile „Revistei de Chimie", de* I. Drimuș *și* Lucia Zaharescu-Boerescu, *cu ocazia împlinirii a 40 de ani de la moartea sa* [1].

Indemnul de a analiza numai un moment din activitatea depusă de N. Teclu *în slujba științei chimice ni l-a dat regretatul acad. prof.* Radu Cernătescu *și traducerea în fapt a acestui îndemn constituie un modest omagiu pe care-l aducem eminentului profesor și cercetător ieșean.*

Este cunoscut faptul că, la 2 iulie 1878, secția științifică a Academiei Romîne l-a ales pe Teclu membru titular și că primirea lui oficială în Academie a avut loc la 9 aprilie 1880, cu care ocazie el a pronunțat un discurs de recepție, cu o temă extrem de interesantă, și anume : „Despre relațiunile între chimia organică și anorganică". *Momentul acesta a fost cu atît mai însemnat cu cît discursul de răspuns i-a fost încredințat altui mare savant romîn, lui* Victor Babeș.

Chiar o cît de sumară privire—cum se va prezenta de altfel în nota de față — asupra celor două discursuri publicate în Analele Academiei Romîne [2], *va fi în măsură să dovedească importanța problemelor ridicate cu această ocazie de cei doi savanți romîni.*

Vom trece peste actualitatea temei pe care și-a ales-o N. Teclu *pentru discursul de recepție, actualitate care rezultă evident și din preocupările lui* Fr. Engels, *în lucrarea sa „Dialectica naturii", lucrare concepută și efectuată cam în același timp.*

„Dezvoltarea uimitor de rapidă a chimiei de la Lavoisier încoace și, mai ales, de la Dalton a pus în discuție vechile concepții despre natură și dintr-un alt punct de vedere. Datorită preparării pe cale anorganică a unor compuși chimici produși pînă atunci numai în organismul viu, s-a dovedit că legile chimiei au aceeași valabilitate pentru corpurile organice ca și pentru cele anorganice, înlăturîndu-se astfel, în mare parte, prăpastia dintre natura organică și anorganică, considerată de netrecut chiar și după Kant", scrie Fr. Engels [3].

Asupra acestei teme a valabilității legilor chimiei, a unității de concepție în chimia anorganică și organică, își concentrează în principal eforturile N. Teclu, *în expunerea sa. Fără a dovedi o concepție consecvent materialistă, el subliniază legătura indisolubilă dintre lumea anorganică și cea organică și își dă perfect de bine seama de perspectivele ce s-au deschis pentru știința chimică, o dată cu sinteza ureei.*

„Inainte cu vre-o cinci decenii — spune el — orice încercare de a produce compuse organice pe cale artificiósă părea a fi împreunată cu dificultăți neînvingibile ; astă-felŭ în cătŭ chimicii se vedeau necesitați a presupune că există o „forță vitală", o forță specială, misteriósă, ale cărei efecte se manifestéză numai în organismulŭ viețuitorŭ și a privi compusele organice ca producte ale acestei forțe. Acéstă hipotesă aducea cu sine separarea totală a domeniului chimieĭ organice și anorganice și orĭ ce raportŭ reciprocŭ între compuse organice și anorganice părea a fi imposibilŭ. Într'aceea iĭ succese lui Wöhler, în anulŭ 1828 a produce carbamidulŭ, unŭ exretŭ alŭ organismuluĭ animalicŭ, prin influența reciprocă a douĕ legături chimice, carĭ se potŭ prepara ușorŭ în laboratoriŭ din elementele lorŭ constitutive".

Dar, afară de ideea de mai sus, care privește unitar legile chimiei în anorganică sau organică, din discursul de recepție a lui N. Teclu *mai rezultă și alte elemente de seamă.*

Accentuînd rolul pe care îl ocupă chimia în domeniul științelor, Nicolae Teclu, *vede nu numai importanța ei pentru constatarea calității produselor, ci — mai ales — perspectivele acestei științe pentru perfecționarea produselor prin industrializare.*

„Chimia — spune el, — este însĕ și mai multŭ, ea e mama industriei și într'o țară ca acésta, cu resurse atâtŭ de bogate, trebue să fie unŭ focularŭ pentru ridicarea buneĭ stărĭ materiale, printr'o activitate câtŭ mai estinsă industrială".

Comparînd starea de lucruri de la noi cu cea din alte țări și apreciind bogățiile patriei noastre, N. Teclu *critică cu amărăciune dezinteresul arătat față de știință și nevoile ei în țara „eminamente agricolă".*

„Vedemŭ deja de curêndŭ în cea mai mare apropiare a Românieĭ,... începîndu-se activitatea sciințifică a chimiculuĭ, pe cândŭ aci în țéră puținii specialiști ce'i avemŭ, cu mijlócele restrînse ce le staŭ la dispositiune de multe ori abĭa potŭ satisface celorŭ mai primitive cerințe.

Dacă este adevĕratŭ că România este unŭ statŭ agricolŭ, că este o țéră bine-cuvêntată cu tóte productele natureĭ, că este o țéră care își ia unŭ puternicŭ avîntŭ..., atunci Chimia nu

*) Comunicare prezentată în ședința Institutului de Chimie P. Poni din Iași la 26 februarie 1958.

mai póte fi privită aci ca străină, ea trebue să-şi capete locului şi regimului ei cuvenitŭ şi trebue, cât mai curêndŭ să fie împământenită".

Glasul lui N. Teclu *din discursul de recepţie la Academie se alătură aceluia a lui* P. Poni, *care, în aceeaşi perioadă, arăta Ministerului Instrucţiunii Publice, situaţia grea în care se găsea chimia în ţara noastră* [4].

Se conturează astfel evident poziţia lui N. Teclu *de savant progresist. Deşi el studiase şi activase în domeniul chimiei în afara graniţelor ţării, cunoştea realitatea de la noi şi nu se sfia să arate condiţiile nefavorabile la acea epocă pentru dezvoltarea ştiinţei noastre chimice, chiar în cel mai înalt for ştiinţific al ţării. De asemenea, nu este lipsită de interes constatarea că* Nicolae Teclu *apreciază just poziţia, prezentă şi de viitor a chimiei în cadrul ,,sciinţelor esacte" cum le numeşte el.*

In sfîrşit, trecînd în revistă triumful sintezei într-o serie întreagă de sectoare ale chimiei organice, N. Teclu *subliniază că ,,...ţinta scrutării chimice culminéză în studiarea diferitelorŭ substanţe zaharate şi a albuminelorŭ. Progresulŭ rapidŭ şi necontenitŭ, ce'lŭ face spiritulŭ omenescŭ în studiulŭ şi cunóscerea forţelorŭ moleculare, ne autoriséză a spera că cu timpulŭ va fi posibilŭ a produce artificiósŭ* tóte legăturele chimice în laboratoriŭ".

Iată, deci, că N. Teclu *pune în discursul său drept ţel pentru chimişti problema sintezei albuminelor, problema creării tuturor tipurilor de legături chimice în laborator. Dar, din nefericire,* N. Teclu *nu vedea în sinteza albuminei, decît rezultatul unor procese chimice obişnuite, nu vedea demonstrarea reală, deplină a trecerii dialectice de la cantitate la calitate, nu sezisa, ci nega posibilitatea depăşirii pe sine a procesului chimic prin trecerea lui într-un domeniu mai cuprinzător, cum spune Engels, domeniul organismului.*

Rămînînd la jumătatea drumului, pe poziţii agnostice, N. Teclu, *care vede posibilă sinteza albuminei, neagă perspectivele oricărui succes în producerea albuminelor, care să manifeste fenomene vitale; el îşi încheie astfel discursul: ,,O excepţiune vorŭ face numaĭ acele substanţe organice carĭ sunt dotate cu o structură propriă, care pentru totŭd'a-una este productulŭ organismuluĭ viĕţuitorŭ. Acestea sunt substanţe organisate, precum* celula simplă, germinele, *etc.. Nici cândŭ nu va succede a produce o fóie, unŭ fructŭ, unŭ muscule,* unŭ organŭ, *pe cale artificiósă din elemente. Astŭ-felŭ de încercări vorŭ remâné totŭd'a-una fără succesŭ şi nu potŭ fi nicĭ odată ţinta scrutării chimice".*

Aici s-ar fi oprit firul gândirii şi cu aceasta s-ar fi încheiat poate speranţele ,,scrutării chimice" ale lui N. Teclu *dacă dr.* Victor Babeş *s-ar fi mulţumit şi el să rămînă la jumătatea drumului.*

Aceasta, din fericire, nu s-a întîmplat şi, în discursul său de răspuns, savantul romîn a cutezat — nefiind chimist — să pună o serie de probleme de cea mai mare importanţă pentru ştiinţa chimică. Se poate spune că, situat pe poziţii materialiste, V. Babeş *încearcă să fixeze jaloanele dezvoltării chimiei în viitor şi desprinde, cu o clarviziune rară, problemele fundamentale care se degajă din analiza ştiinţifică a relaţiilor dintre chimia anorganică şi cea organică, completînd ştiinţific şi just expunerea lui* N. Teclu.

După ce arată meritele ştiinţifice ale noului membru al Academiei şi se asociază observaţiilor lui N. Teclu *privitoare la starea primitivă a activităţii chimiştilor în Romînia anului 1880,* V. Babeş *trece la acele probleme care prind să caracterizeze ştiinţa chimică modernă. Sezisînd faptul că această ştiinţă nu mai este pur analitică şi a devenit în aceeaşi măsură sintetică, compunătoare de corpuri,* V. Babeş *spune:*

,,Chimia descompunêndŭ şi compunêndŭ corpuri organice şi neorganice, pe calea acestuĭ procesŭ a constatatŭ identitatea de legi *şi de fórţe la ambele categoriĭ de corpuri. Chimia, de şi ea compune din elemente şi descompune în elemente, îşi iea totuşi de basă a lucrării sale atomulŭ, întocmaĭ precum iea matematica unitatea".*

Şi mai departe: ,,...precum matematica cu dreptŭ cuvêntŭ se consideră de proba adevĕrului, întocmaĭ aşa chimia este proba realităţii. *O ţicŭ acésta pentru a face şi din acestŭ punctŭ de vedere pricepută marea însemnătate a acestei sciinţe esacte".*

Vorbind de identitatea de legi la compuşii anorganici şi organici, V. Babeş *vede diferenţa numai în ceea ce priveşte complicitatea.*

...,în modulŭ formăriĭ şi constituiriĭ materieĭ *mórte şi* materieĭ viue, *natura e* totŭ aceeaşĭ, totŭ asemenea activă, *diferinţa provenindŭ maĭ vêrtosŭ din complicitate".*

Rezultă, deci, concepţia lui V. Babeş *despre unitatea lumii materiale, despre veşnicia materiei, despre rolul contrariului analizei - sinteza - în dezvoltarea chimiei.*

Pornind de la ideea legăturilor chimice în corpuri şi explicîndu-le prin existenţa forţelor de valenţă ale atomilor, V. Babeş *întrevede interesante generalizări care duc la procesul formării universului, la formarea şi funcţionarea grupelor de animale şi de oameni, etc..*

Din exemplele date de N. Teclu *în discursul său privitoare la numeroasele sinteze organice efectuate în secolul al 19-lea şi care au născut chimia modernă,* V. Babeş *ajunge în răspuns la concluzia că: ,,la formarea legăturelorŭ organice într'adevărŭ nu lucră vr'o lege sau putere specială, propriă numaĭ lumiĭ organisate; mai departe că: ,,între legăturile anorganice şi cele organice nu este nici o diferenţă esenţială, ci că ambele aceste forme de substanţe se potŭ compune şi descompune prin mijlocirea aceloraşĭ forţe, după aceleaşĭ legĭ."*

De aici, este firesc, după V. Babeş, *să privim la albumină pentru a ajunge la protoplasmă sau la celulă.*

In sfîrşit, partea cea mai însemnată din răspunsul prof. V. Babeş *priveşte poziţia lui* N. Teclu, *după care viaţa în natură trebuie să rămînă pentru totdeauna un secret pentru om.*

„Va să dică, d-lŭ Teclu ca chimistŭ, din capulŭ loculuĭ taiă scrutătorilorŭ tótă speranţa d'a puté vr'o dată ajunge, ca să producă unŭ organismŭ, dotatŭ cu structura propriă", *spune* V. *Babeş.*

El sezisează perfect aspectul de frînă în ştiinţă, de frînă „alŭ progresului", cu care acest „misterŭ absolutŭ" din concepţia lui N. Teclu ar limita posibilităţile cunoaşterii şi se situează pe poziţia fără echivoc, pe care contemporanul său, Fr. Engels, în „Dialectica naturii" o indică ca singura ştiinţifică şi de urmat.

Plecînd de la faptele cuprinse în dizertaţia lui N. Teclu *— un şir întreg de experimentări analitice şi sintetice în chimia secolului trecut— Babeş ajunge logic, din aproape în aproape, la concluzia că:*

„şi celŭ mai micŭ adĕverŭ pe acéstă cale atinsă, constitue o pré preţiósă zală în infinita catenă ce, după a nóstră minte şi după experienţele seculare ale omenimii, póte să fie chiămată şi cualificată a îmbrăţişa mereŭ tótă natura, a ne apropia fórte multŭ de ea şi a ne pune în posiţiune ca să'i cunóscemŭ adevĕrata substanţă, *aşa numita* esenţă a existenţeĭ şi cu legele eĭ".

Iată, deci, cît de clar degajează V. Babeş *problema fundamentală a chimiei moderne — adevărata substanţă a naturii, esenţa existenţei şi legile ei. Cît timp chimia s-a mărginit numai la studierea descompunerii corpurilor, adică atît timp cît a fost definită numai ca ştiinţă analitică, ea se găsea în imposibilitate de a atinge ţelul indicat mai sus de* V. Babeş. *Dar cu naşterea şi dezvoltarea sintezei chimice, — „par'că chimia a găsitŭ cheia la acea problemă; în totŭ casulŭ, a găsitŭ unu ce, care pré sémănă a cheiă şi îndémnă în modŭ iresistibilŭ a încerca cu ea în tóte direcţiunile necontenitŭ deschiderea uşeĭ secretelorŭ natureĭ".*

Urmărind această idee în continuare — după ce remarcă cu rară fineţe influenţa concepţiei ştiinţifice a chimistului Berthelot, asupra lui N. Teclu—V. Babeş *arată că genialul creator al chimiei sintetice, cum îl numeşte pe Berthelot, nu neagă absolut posibilitatea producerii pe cale artificială a organismelor, ci pretinde numai că aceasta este treaba fiziologiei şi nu a chimiei.* N. Teclu *remarcă* V. Babeş *— nu admite nici măcar această rezervă a lui Berthelot.*

O dată ce chimia ar produce albumina şi ar pune-o în condiţii favorabile, în forma unui agregat fluid compact — şi această posibilitate a sintezei în laborator a albuminei nu o neagă nici Berthelot, nici Teclu — se poate susţine din acel moment al sintezei albuminei cu toată raţiunea că, în condiţii speciale, ea poate deveni o protoplasmă cu funcţiuni vitale.

Deci, conchide V. Babeş, *tot chimia, din moment ce Berthelot şi* N. Teclu *admit posibilitatea sintezei albuminei, — „va aduce la formaţiune şi celula viuă; iar fisiologiei, după propria ei chiămare, va rĕmâné pentru orĭ ce casŭ, a scruta legile de viéţă şi a determina condiţiunile pentru ulterióra desvoltare a* celulei."

Pentru ca din albumina sintetică să se poată ajunge la celula vie, nu va fi necesară — subliniază V. Babeş*— nici vre-o forţă vitală, nici vre-o structură specială, ci probabil că: „complicaţiunea legăturei elementelorŭ prin sine va fi deajunsŭ, causă destulă, pentru ca corpulŭ, adusŭ astŭ-felŭ la existenţă, să* manifeste viéţa. *Produsă o dată* protoplasma calificată pentru viéţă, *la momentŭ se vorŭ manifesta active* în ea nescarĭ *forţe, cari firesc, supuse fiindŭ aceloraşĭ legĭ ca şi forţele lumeĭ neorganisate, vorŭ fi, vorŭ trebui să fie* totŭ acele legi *de atracţiune şi repulsiune, pre carĭ le recunóscemŭ în astronomiă".*

Incheind această admirabilă expunere, din care fiecare frază reprezintă un gînd cutezător ce se cere citat, savantul V. Babeş *arată că nu se poate concepe progres, dacă ne împiedicăm de greutăţi şi dacă ne barăm calea prin declaraţii de neputinţă. Judecata lui diferă de cea a lui* N. Teclu *şi se concretizează într-un enunţ profetic, ca niciodată mai actual: „...chimia, acéstă mai junĕ sciinţă esactă, cărei propriamente a datŭ nascere tocmaĭ îngrijirea şi nedormirea minţiĭ omenescĭ pentru venitorulŭ omeniriĭ, are eminamente chiămarea d'a feri genulŭ omenescŭ de grele suferinţe şi de perire, în consecinţa înmulţiriĭ sale şi a trebuinţelorŭ sale pentru putinţele nutritóre ale natureĭ pe acestŭ pămêntŭ. Apoi ca să-şi pótă chimia împlini acéstă chiămare, este neaparatŭ ca ea în conlucrare cu fisica, fisiologia şi mechanica, să scie produce* tóte, *tóte de câte omenirea, ori câtŭ de sporită va avé trebuinţă pre câtŭ timpŭ compositiunea şi dispositiunea globuluĭ nostru iĭ va permite să existe pe acestŭ pămêntŭ. Astă-di chimia este chiarŭ la începutulŭ chiămăriĭ sale. Ferice de ţĕrile şi popórele, carĭ destulŭ de timpuriŭ vorŭ sci s'o îmbrăţişeze şi desvolte pentru presentŭ şi pentru venitorŭ."*

S-au scurs aproape opt decenii de la ziua în care N. Teclu *şi* V. Babeş *şi-au încrucişat săbiile gîndului, scrutînd viitorul ştiinţei chimice. Actualitatea temei puse şi discutate atunci este evidentă. Dar ceea ce impresionează mai mult şi merită cu prisosinţă să fie evidenţiat, afară de caracterul progresist, de unele concepţii îndrăzneţe în ştiinţă, de erudiţia de care au dat dovadă cei doi savanţi romîni, este — fără îndoială — concepţia filozofică, logica de gîndire, care i-a permis lui* V. Babeş *să se situeze şi cu această ocazie, pe poziţii înaintate şi să analizeze dialectic perspectivele de dezvoltare a unei ramuri noi a ştiinţei. Discursul pronunţat de el cu această ocazie depăşeşte cadrul intern şi trebuie privit ca un document de însemnătate*

deosebită pentru istoria ştiinţei. Meritul lui este cu atît mai mare cu cît, nefiind chimist, a ştiut să desprindă şi a priceput legile fundamentale ale chimiei, subliniind importanţa sintezei chimice, care va fi în măsură să ducă şi să explice procesul trecerii dialectice spre organism.

Momentul acesta de seamă din istoria chimiei noastre merită să fie reţinut şi apreciat la justa sa pondere.

Bibliografie

1. Drimuş I. şi Zaharescu — Boerescu Lucia, *Nicolae Teclu un mare chimist romîn* (1839-1916). *Revista de Chimie ASIT nr. 7* (1956) pag. 338.
2. *,* *Analele Academiei Romîne seria II, tomolu II,* Şedinţele ordinare din 1879-80, Secţ. I pag. 268-301, Bucureşti, 1880.
3. Engels Fr. *Dialetica naturii* Ed. Stat pt. literatură politică, 1954, pag. 13.
4. *,* *Profesorului P. Poni, Omagiu din partea foştilor săi elevi,* Iaşi 1906. pag. 70 71.

ASUPRA MECANISMULUI CROMATOGRAFIEI *)

Prof. I. V. Robu

În studiile publicate anterior [1, 2, 3] asupra transferului de substanţă între două faze lichide nemiscibile, dintre care o fază este mobilă iar cealaltă staţionară, s-a ajuns la stabilirea relaţiei funcţionale $y_p = f(S, p)$ dintre concentraţia y_p la ieşirea din vasul p şi cantitatea S de fază mobilă care a trecut prin vasul p.

După cum s-a indicat [1], rezultatele acestor cercetări s-au aplicat şi la cromatografie şi au dus la o nouă interpretare a mecanismului cromatografiei, cum şi la noi relaţii matematice între parametrii procesului. Analizînd procesul cromatografiei în lumina mecanismului transportului de substanţă între o fază mobilă şi o fază staţionară, apare evidentă analogia dintre aceste procese. Singura deosebire constă în faptul că în cromatografie avem de-a face cu o fază fixă, şi, în consecinţă, în loc de un vas care realizează echilibrul în procesele de extracţie şi absorbţie succesivă studiate, în cromatografie va trebui să considerăm drept vas de echilibru *o anumită* înălţime a fazei fixe, aşa-numita înălţime echivalentă talerului (echilibrului) teoretic, noţiune împrumutată din fracţionarea lichid-vapori şi introdusă în cromatografie încă acum zece ani [4].

Relaţiile dintre parametrii procesului de „extracţie şi absorbţie diferenţială succesivă", a căror aplicare în procesul de cromatografie duce la funcţiile analitice prezentate în această lucrare, au fost deduse în lucrările citate şi vor fi considerate cunoscute, [1,2,3].

În procesul cromatografiei propriu-zise (cu eluţie), avem de-a face cu două operaţii distincte : desorbţia substanţei din masa „încărcată" a adsorbantului, urmată de adsorbţia ei pe adsorbantul „proaspăt". Din acest motiv, vom cerceta procesul de desorbţie şi adsorbţie separat, iar după stabilirea relaţiilor dintre parametri, vom cerceta combinarea acestor procese în succesiunea corespunzătoare cunoscutei tehnici a cromatografiei cu eluţie.

*) Prezenta lucrare constituie partea a IV-a din seria de cercetări în legătură cu extracţia, absorbţia (adsorbţia) şi cromatografia.

Deducerea relaţiilor fundamentale ale cromatografiei

Să considerăm o coloană cromatografică încărcată cu faza fixă, împărţită în p secţiuni de înălţime corespunzătoare unui echilibru teoretic şi fie a cantitatea de fază fixă (adsorbant solid, lichid sau schimbător de ioni) dintr-o asemenea secţiune. Notînd cu x_i şi y_i concentraţiile solutului (în unităţi de masă) în faza fixă şi în faza mobilă pe talerul (echilibrul) i, respectiv la ieşirea din talerul i, cu K constanta de echilibru (de adsorbţie, repartiţie), cu S cantitatea de solvent care intră sau iese din echilibrul considerat ,cu n cantitatea de solut din talerul considerat, în jurul oricărui echilibru teoretic din coloana cromatografică se pot întocmi aceleaşi bilanţuri diferenţiale de substanţă ca şi la extracţia şi absorbţia diferenţială succesivă.

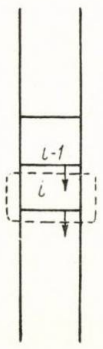


Fig. 1

Pentru timpul dt, bilanţul de material pentru echilibrul i se va scrie (fig. 1)

$$y_{i-1} \cdot S.\, dt = y_i \cdot dS \cdot dt + dn_1 \cdot dt \qquad (1.IV)$$

(intrare) = (ieşire + acumulare)

Deoarece $\frac{n_i}{a} = x_i$ şi, deci, $dn_i = a dx_i$, iar $y_i = Kx_i$ şi $dx_i = \frac{dy_i}{K}$, ecuaţia (1.IV) devine :

$$y_{i-1}.dS = y_i \cdot dS + \frac{a}{K}\, dy_i . \qquad (2.IV)$$

Integrarea acestei ecuaţii diferenţiale din echilibru în echilibru, între limitele corespunzătoare procesului, duce la expresia căutată a cromatogramei soluţiilor ideale sau diluate (K = constantă).

Ecuaţia curbei de ieşire (desorbţie) a coloanei cromatografice încărcată cu concentraţia x_0

Considerînd coloana cromatografică ca o succesiune de p compartimente, care realizează pe înălţimea corespunzătoare unui compartiment echilibrul dintre faza mobilă şi adsorbant, obţinem pentru concentraţia y_p, la ieşirea din

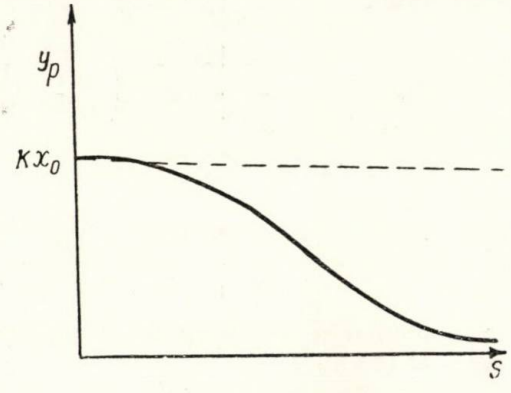


Fig. 2

compartimentul p — prin analogie cu sistemul de p vase din procesul de extracţie diferenţială succesivă, respectiv prin integrarea ecuaţiilor (8. II) sau (2. IV) — ecuaţia corespunzătoare (17. II) din [2], şi anume:

$$y_p = Kx_0\, e^{-\frac{KS}{a}} \sum_{i=0}^{p-1} \left(\frac{KS}{a}\right)^i \frac{1}{i!}. \quad (17.\text{ II})$$

Forma acestei funcţii este redată în fig. 2.

Ecuaţia curbei de ieşire (adsorbţie) din coloana cromatografică alimentată cu soluţie de concentraţie constantă y_0

Prin analogie cu absorbţia diferenţială succesivă [3], putem scrie pentru concentraţia y_p la ieşirea din coloană ecuaţia (15. III) din [3]:

$$y_p = y_0 \left[1 - e^{-\frac{KS}{a}} \sum_{i=0}^{p-1} \left(\frac{KS}{a}\right)^i \frac{1}{i!}\right]. \quad (15.\text{ III})$$

Această funcţie se obţine prin integrarea între

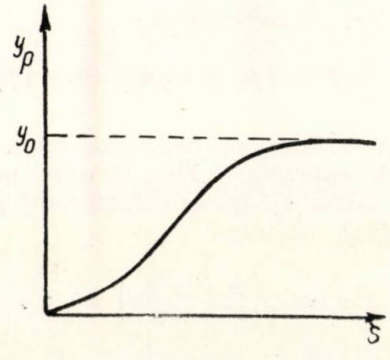


Fig. 3

limite corespunzătoare a ecuaţiei diferenţiale (10. III) sau (2.IV) şi are forma curbei redată în fig. 3.

Ecuaţia cromatogramei propriu-zise (cu eluţie)

După cum se ştie, tehnica cromatografiei cu eluţie constă în fixarea solutului pe o zonă îngustă, de obicei în partea superioară a coloanei, apoi introducerea solventului (eluantului) şi colectarea eluatului. Din punct de vedere calitativ şi în lumina proceselor de transfer de masă între faze în ambele direcţii, mecanismul formării acestei curbe caracteristice, de forma curbei gaussiene (clopot), ar putea fi interpretată în felul următor:

În timpul eluării benzii încărcate, concentraţia solutului în eluat *la ieşirea din această zonă* scade continuu, după o curbă asemănătoare celei de ieşire (desorbţie) dintr-o coloană încărcată (fig. 2). Intrînd apoi în coloana neîncărcată cu solut ($x_0 = 0$), acesta este fixat (adsorbit) de-a lungul coloanei, pe măsură ce soluţia înaintează. Concentraţia solutului în eluat va fi la început foarte mică, crescînd apoi treptat conform fig. 3. Cum însă soluţia care intră în această zonă (de adsorbţie) este în cele din urmă lipsită de solut, concentraţia solutului în eluat scade treptat pînă la zero.

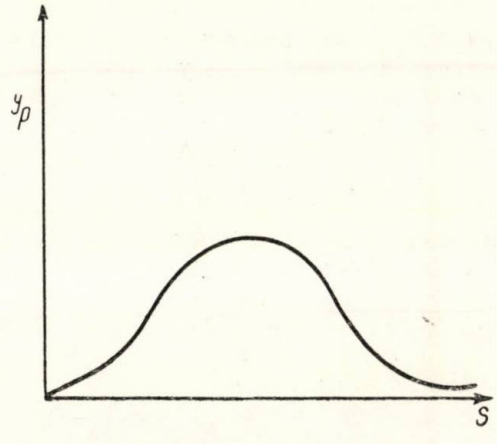


Fig. 4

Calitativ este lesne de văzut că concentraţia la ieşirea din coloană va trece printr-un maxim, aceasta marcînd o acumulare de solut pe porţiunea de jos a coloanei (fig. 4).

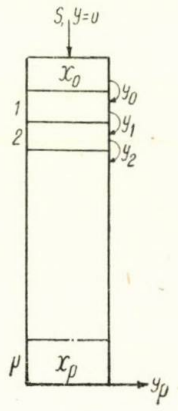
În cele ce urmează vom deduce şi *cantitativ* expresia şi, deci, forma cromatogramei. Să considerăm coloana cromatografică din fig. 5, a cărei zonă superioară conţine — pe o înălţime echivalentă unui echilibru teoretic — solutul adsorbit (concentraţia solutului x_0). Întroducînd eluantul pur, concentraţia solutului la ieşirea din acest echilibru (echilibrul 0) va fi dată de relaţia (17. II), în care $p = 1$:

$$y = Kx_0\, e^{-\frac{KS}{a}}. \quad (3.\text{IV})$$

Cu creşterea cantităţii de eluant, concentraţia solutului scade, aşa încît echilibrele următoare

(1, 2, ..., p) vor fi alimentate cu o soluție din ce în ce mai puțin concentrată.

Intrînd în echilibrul 1, concentrația solutului la ieșirea din acesta se poate determina din bilanțul diferențial de material, (ecuația 2.IV), care, ținînd seamă de ecuația (3.IV), se va scrie :



$$\left(Kx_0\, e^{-\frac{KS}{a}} - y_1\right) dS = a dx_1 = \frac{a}{K} dy_1 \quad (3'.IV)$$

sau :

$$\frac{dy_1}{dS} + \frac{K}{a} y_1 = \frac{K^2}{a} x_0\, e^{-\frac{KS}{a}}.$$

Fig. 5

Această ecuație diferențială liniară de ordinul întîi se rezolvă prin metodele convenționale, obținînd :

$$y_1 = e^{-\frac{KS}{a}} \frac{K^2}{a} x_0\, S + C.$$

Constanta de integrare se determină ușor, deoarece la $S = 0$, $C = y_1$; dar $y_1 = Kx_1$ și, deoarece la $S = 0$ avem $x_1 = 0$, înseamnă că $C = 0$ și deci :

$$y_1 = Kx_0 \left(\frac{KS}{a}\right) e^{-\frac{KS}{a}}.$$

Întocmim bilanțuri diferențiale pentru echilibrul 2 și 3 :

$$\left[Kx_0 \cdot \left(\frac{KS}{a}\right) e^{-\frac{KS}{a}} - y_2\right] dS = a dx_2 = \frac{a}{K} dy_2 \quad (3''.IV)$$

De aici :

$$\frac{dy_2}{dS} + \frac{K}{a} y_2 = \frac{K}{a} Kx_0 \left(\frac{KS}{a}\right) e^{-\frac{KS}{a}}.$$

Prin integrare între limite :

$$y_2 = Kx_0 \left(\frac{KS}{a}\right)^2 \frac{e^{-\frac{KS}{a}}}{2!}.$$

De asemenea :

$$\left[Kx_0 \left(\frac{KS}{a}\right)^2 \frac{e^{-\frac{KS}{a}}}{2!} - y_3\right] dS = a dx_3 = \frac{a}{K} dy_3. \quad (3'''.IV)$$

De aici :

$$\frac{dy_3}{dS} + \frac{K}{a} y_3 = \frac{K^2}{a} x_0 \left(\frac{KS}{a}\right)^2 \frac{e^{-\frac{KS}{a}}}{2!}.$$

Rezolvînd, obținem :

$$y_3 = Kx_0 \left(\frac{KS}{a}\right)^3 \frac{e^{-\frac{KS}{a}}}{3!}.$$

Așadar, expresia cromatogramei la ieșirea din echilibrul p va fi :

$$y = Kx_0 \left(\frac{KS}{a}\right)^p \frac{e^{-\frac{KS}{a}}}{p!} = y_0 \left(\frac{KS}{a}\right)^p \frac{e^{-\frac{KS}{a}}}{p!}. \quad (4.IV)$$

Forma acestei curbe reiese din următoarele : Derivata întîi :

$$\frac{dy_p}{dS} = Kx_0 \left(\frac{K}{a}\right)^{p+1} \frac{e^{-\frac{KS}{a}}}{p!} \cdot S^{p-1} \left(\frac{ap}{K} - S\right)$$

se anulează pentru $S = \frac{ap}{K}$. (5.IV)

Curba este în creștere pentru $S < \frac{ap}{K}$, atinge maximum la $S = \frac{a}{K} p$, după care descrește. Valoarea maximului se obține din ecuația (5.IV) și ecuația (4.IV) :

$$y_{p\,max} = Kx_0 \frac{p^p\, e^{-p}}{p!}.$$

Ținînd seamă de formula Stirling : $p! = e^{-p} \cdot p^p \sqrt{2\pi p}$, expresia maximului devine :

$$y_{p\,max} = \frac{Kx_0\, p^p\, e^{-p}}{e^{-p}\, p^p \sqrt{2\pi p}} = \frac{Kx_0}{\sqrt{2\pi p}} = \frac{y_0}{\sqrt{2\pi p}}. \quad (6.IV)$$

Derivata a doua :

$$\frac{d^2 y_0}{dS^2} = Kx_0 \left(\frac{K}{a}\right)^p \frac{e^{-\frac{KS}{a}}}{p!} \left[p(p-1) S^{p-2} - 2p \frac{K}{a} S^{p-1} + \left(\frac{K}{a}\right)^2 S^p\right]$$

se anulează cînd $p(p-1) - 2p\left(\frac{K}{a}S\right) + \left(\frac{K}{a}S\right)^2 = 0.$

Rezolvînd în S, obținem valorile variabilei la punctele de inflexiune :

$$S = \frac{a}{K}(p - \sqrt{p}) \text{ și } S = \frac{a}{K}(p + \sqrt{p}). \quad (7.IV)$$

În fig. 6. sînt reprezentate cromatogramele redate de expresia (4.IV), în care, pentru ușurință de calcul, s-a înlocuit factorialul prin expresia Stirling, obținînd :

$$y_p = \frac{Kx_0}{\sqrt{2\pi p}} \left(\frac{e\, KS}{a\, p}\right)^p e^{-\frac{KS}{a}}. \quad (4'.IV)$$

Curbele sînt calculate pentru $\frac{K}{a} = 1$, $Kx_0 = 1$ și $p = 1, 3, 6, 10$. După cum se observă, curbele au formă gaussiană, așa cum apar și cele experimentale din literatură.

Înlocuind în ecuaţia (4'.IV) valorile variabilei din ecuaţia (7.IV), obţinem pentru y_p următoarele valori la punctele de inflexiune:

$$y_p = \frac{Kx_0}{\sqrt{2\pi p}}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{p}}\right)^p e^{\sqrt{p}} \text{ şi}$$

$$y_p = = \frac{Kx_0}{\sqrt{2\pi p}}\left(1 + \frac{1}{\sqrt{p}}\right)^p e^{-\sqrt{p}}. \qquad (8.IV)$$

După cum se vede, ordonatele punctelor de inflexiune au valori diferite: $y_{\bar{p}}$ pentru $S = (p + \sqrt{p})\frac{a}{K}$ este mai mare decît y_p la $S = (p - \sqrt{p})\frac{a}{K}$ şi, deci, cromatograma este asimetrică, cum se indică şi în literatură [4].

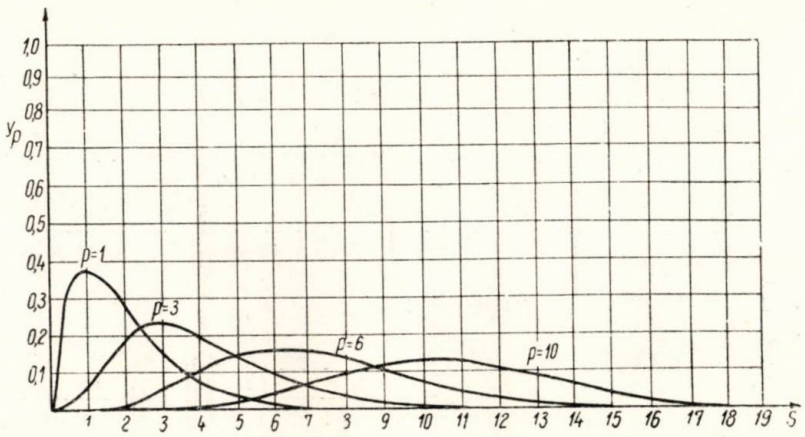


Fig. 6

Tot din fig. 6 reiese şi influenţa numărului de echilibre ale coloanei cromatografice asupra cromatogramei. După cum arată şi ecuaţia (5.IV) şi ecuaţia (6.IV), cu creşterea lui p se deplasează proporţional şi abscisa maximului, pe cînd ordonata acestuia variază iuvers cu $\frac{1}{\sqrt{p}}$. Abscisele punctelor de inflexiune se deplasează şi ele cu creşterea lui p (ecuaţia 7.IV) spre dreapta, ordonatele însă scad (ecuaţia 8.IV).

În deducerea ecuaţiilor cromatogramei, s-a admis că solutul este fixat pe o bandă îngustă din vîrful coloanei, de înălţime echivalentă echilibrului teoretic. Aceasta nu poate corespunde unei realităţi, dacă ţinem seamă de înălţimea extrem de mică, corespunzătoare echilibrului teoretic.

În consecinţă, valabilitatea relaţiilor deduse devine problamatică dacă banda de fixare a solutului are o înălţime suficient de mare pentru a reţine cantităţile de solut necesare dozării la ieşirea din coloană.

Pentru a ne da seama de influenţa înălţimii benzii de fixare faţă de înălţimea coloanei cromatografice propriu-zise, să considerăm că prima are $\bar{p}$ echilibre teoretice, iar a doua p (fig. 7).

Conform ecuaţiei (17.II), concentraţia $y_{\bar{p}}$ la ieşirea din banda de fixare va fi:

$$y_{\bar{p}} = Kx_0 e^{-\frac{KS}{a}}\left[1 + \frac{KS}{a} + \left(\frac{KS}{a}\right)^2 \frac{1}{2!} + \ldots + \left(\frac{KS}{a}\right)^{\bar{p}-1} \frac{1}{(\bar{p}-1)!}\right]$$

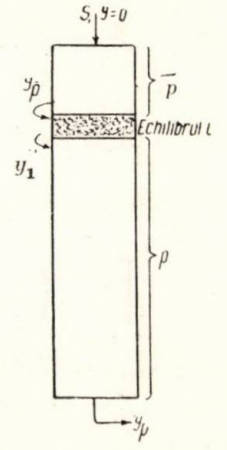


Fig. 7

Dintr-un bilanţ de material în jurul echilibrului (fig. 7), obţinem:

$$(y_{\bar{p}} - y_1)\, dS = \frac{a}{K}\, dy_1.$$

Combinînd cu ecuaţia anterioară:

$$\frac{dy_1}{dS} + \frac{K}{a} y_1 = \frac{K^2}{a} x_0 e^{-\frac{KS}{a}}\left[1 + \frac{KS}{a} + \ldots + \left(\frac{KS}{a}\right)^{\bar{p}-1} \frac{1}{(\bar{p}-1)!}\right].$$

Integrînd această ecuaţie între limite:

$$y_1 = Kx_0 e^{-\frac{KS}{a}}\left[\frac{KS}{a} + \left(\frac{KS}{a}\right)^2 \frac{1}{2!} + \ldots + \left(\frac{KS}{a}\right)^{\bar{p}} \frac{1}{p;}\right]. \qquad (9.IV)$$

Pentru echilibrul 2, bilanţul se va scrie:

$$(y_1 - y_2)\, dS = \frac{a}{K}\, dy_2.$$

În combinaţia cu ecuaţia (9.IV), vom avea:

$$\frac{dy_2}{dS} + \frac{K}{a} y_2 = \frac{K^2}{a} x_0 e^{-\frac{KS}{a}}\left[\frac{KS}{a} + \left(\frac{KS}{a}\right)^2 \frac{1}{2!} + \ldots + \left(\frac{KS}{a}\right)^{\bar{p}} \frac{1}{\bar{p}!}\right].$$

Integrînd între limite :

$$y_2 = K\,x_0\,e^{-\frac{KS}{a}}\left[\left(\frac{KS}{a}\right)^2\frac{1}{2!}+\left(\frac{KS}{a}\right)^3\frac{1}{3!}+\ldots+\left(\frac{KS}{a}\right)^{\bar{p}-1}\frac{1}{(\bar{p}+1)!}\right].$$

Procedînd în mod similar, obţinem pentru ieşirea din echilibrul p :

$$y_p = Kx_0\,e^{-\frac{KS}{a}}\left[\left(\frac{KS}{a}\right)^p\frac{1}{p!}+\left(\frac{KS}{a}\right)^{p+1}\frac{1}{(p+1)!}+\left(\frac{KS}{a}\right)^{p+2}\frac{1}{(p+2)!}+\ldots\left(\frac{KS}{a}\right)^{\bar{p}+p-1}\frac{1}{(\bar{p}+p-1)!}\right]. \quad (10.IV)$$

Formînd derivata întîi şi anulînd, vom avea :

$$\frac{dy_p}{dS} = Kx_0\,\frac{K}{a}\,e^{-\frac{KS}{a}}\left(\frac{KS}{a}\right)^{p-1}\frac{1}{(p-1)!}\left[1-\left(\frac{KS}{a}\right)^{\bar{p}}\frac{(p-1)!}{(\bar{p}+p-1)!}\right]$$

$$\frac{dy_p}{dS} = 0 \text{ pentru } \left(\frac{KS}{a}\right)^{\bar{p}} = \frac{(\bar{p}+p-1)!}{(p-1)!}. \quad (11.IV)^*$$

Făcînd uz de formula Stirling, ecuaţia (11.IV) devine :

$$\left(\frac{KS}{a}\right)^{\bar{p}} = e^{-\bar{p}}\,\frac{(\bar{p}+p-1)^{\bar{p}+p-1}}{(p-1)^{p-1}}\sqrt{\frac{\bar{p}+p-1}{p-1}} = e^{-p}\left(1+\frac{\bar{p}}{p-1}\right)^{p-1/2}(\bar{p}+p-1)^{\bar{p}}.$$

De aici :

$$S_m = \frac{a}{Ke}\left(1+\frac{\bar{p}}{p-1}\right)^{\frac{p}{\bar{p}}-\frac{1}{2\bar{p}}}(\bar{p}+p-1).$$

Dacă se neglijează $\frac{1}{2\bar{p}}$ faţă de $\frac{p}{\bar{p}}$, expresia de mai sus ia forma :

$$S \cong \frac{a}{Ke}\left(1+\frac{\bar{p}}{p-1}\right)^{\frac{p}{\bar{p}}}(\bar{p}+p-1). \quad (12.IV)$$

De aici :

$$\frac{KS_m}{a} \cong \frac{\bar{p}+p-1}{e}\left(1+\frac{\bar{p}}{p-1}\right)^{\frac{p}{\bar{p}}},$$ care înlocuit în ecuaţia (10.IV) ne dă valoarea $y_{p_{max}}$. Expresia obţinută fiind însă prea complicată, pentru ca aceasta să aibă o valoare practică, va trebui să introducem anumite simplificări, în urma cărora ecuaţiile deduse permit evaluarea numărului de echilibre ale coloanei, cum şi a celorlalţi parametri dintr-o singură cromatogramă experimentală.

*) Se observă că dacă $\bar{p} = 1$, adică în cazul discutat anterior, $\frac{KS}{a} = \frac{p!}{(p-1)!} = p$, adică ecuaţia (5.IV).

Aplicarea ecuaţiei cromatogramei la determinarea lui p

Se poate ajunge la o formă mai simplă aecuaţiei cromatogramei redată prin ecuaţia (10.IV) în cazul cînd numărul de echilibre p este mare, iar $\frac{\bar{p}}{p}$ este mic (cum este cazul în realitate). Scriind ecuaţia (10 IV) sub forma :

$$y_p = \frac{Kx_0\,e^{-\frac{KS}{a}}}{p!}\left(\frac{KS}{a}\right)^p\left[1+\frac{KS}{a}\cdot\frac{1}{(p+1)}+\left(\frac{KS}{a}\right)^2\frac{1}{(p+1)\,(p+2)}+\ldots+\left(\frac{KS}{a}\right)^{\bar{p}-1}\frac{1}{(p+1)\,(p+2)\ldots(p+\bar{p}-1)},\right]$$

respectiv :

$$y_p = \frac{Kx_0\,e^{-\frac{KS}{a}}}{p!}\left(\frac{KS}{a}\right)^p\left[1+\frac{KS}{a}\frac{\frac{1}{p}}{1+\frac{1}{p}}+\left(\frac{KS}{a}\right)^2\frac{\frac{1}{p^2}}{\left(1+\frac{1}{p}\right)\left(1+\frac{2}{p}\right)}+\ldots+\left(\frac{KS}{a}\right)^{\bar{p}-1}\frac{\frac{1}{p^{\bar{p}-1}}}{\left(1+\frac{1}{p}\right)\left(1+\frac{2}{p}\right)\ldots\left(1+\frac{\bar{p}-1}{p}\right)}\right]$$

şi neglijînd faţă de 1 fracţiile $\frac{1}{p}, \frac{2}{p}, \ldots \frac{\bar{p}-1}{p}$, obţinem :

$$y_p = \frac{Kx_0\,e^{-\frac{KS}{a}}}{p!}\left(\frac{KS}{a}\right)^p\left[1+\frac{KS}{ap}+\left(\frac{KS}{ap}\right)^2+\left(\frac{KS}{ap}\right)^3+\ldots\left(\frac{KS}{ap}\right)^{\bar{p}-1}\right].$$

Deoarece :

$$1+\frac{KS}{ap}+\left(\frac{KS}{ap}\right)^2+\ldots\left(\frac{KS}{ap}\right)^{\bar{p}-1} = \frac{1-\left(\frac{KS}{ap}\right)^{\bar{p}}}{1-\frac{KS}{ap}}.$$

expresia de mai sus trece în :

$$y_p = \frac{Kx_0\,e^{-\frac{KS}{a}}}{p!}\left(\frac{KS}{a}\right)^p\cdot\frac{1-\left(\frac{KS}{ap}\right)^{\bar{p}}}{1-\left(\frac{KS}{ap}\right)}. \quad (13.IV)$$

Față de ecuația (10.IV), valorile y_p calculate după ecuația (13.IV) vor fi desigur ceva mai mari, dar, după cum se vede din fig. 8, cromatogramele calculate după (10.IV) și după (13.IV) pentru $\frac{K}{a} = 1$; $\overline{p} = 5$ și $p = 100$ sînt comparabile.

Evaluarea parametrilor p și a pentru coloane reale, adică pentru coloane a căror bandă de fixare reprezintă mai multe echilibre teoretice ($\overline{p} > 1$),

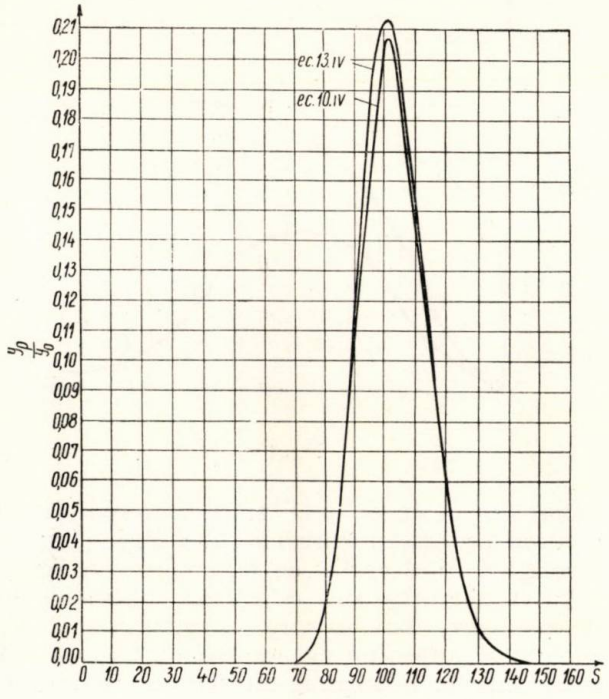


Fig. 8 a

se poate face tot pe baza unei singure cromatograme experimentale. Dacă p este mare, iar $\frac{\overline{p}}{p}$ mic, expresia (ecuația 12.IV) :

$$\left(1 + \frac{\overline{p}}{p-1}\right)^{\frac{p}{\overline{p}}} \simeq e \text{ și } (p+\overline{p}-1) \simeq (p+\overline{p}) \text{ și deci :}$$

$$S_m \simeq \frac{a}{K}(p + \overline{p}). \qquad (14.IV)$$

Notînd $\overline{p} = \beta p$ ($\beta = 0{,}05 - 0{,}2$), obținem din ecuația (14.IV) : $\frac{KS_m}{a} = p\,(1 + \beta)$. Prin înlocuire în ecuația (13.IV) și prin simplificare, vom avea în cele din urmă :

$$\frac{y_{pmax}}{Kx_0} = \frac{y_{pmax}}{y_1} = \frac{1}{\beta\sqrt{2\pi p}}\left[\frac{1+\beta}{e^{\beta}}\right]^{p}\left[(1+\beta)^{\beta p} - 1\right]. \qquad (15.IV)$$

Deoarece atît partea stîngă a ecuației, cît și β sînt cunoscute din experiment, aceasta se poate rezolva în p. Din ecuația (2.II) se află apoi : $K = \frac{S_m}{a(p+\overline{p})} = \frac{S_m}{G+\overline{G}}$, iar $a = \frac{G+\overline{G}}{p+\overline{p}}$,

în care $\overline{G}$ și G reprezintă greutatea adsorbantului din zona de fixare, respectiv din coloana propriu-zisă. Pentru $\overline{p} / p = 0{,}05$, rezolvarea ecuației (15.IV) este redată în fig. 9.

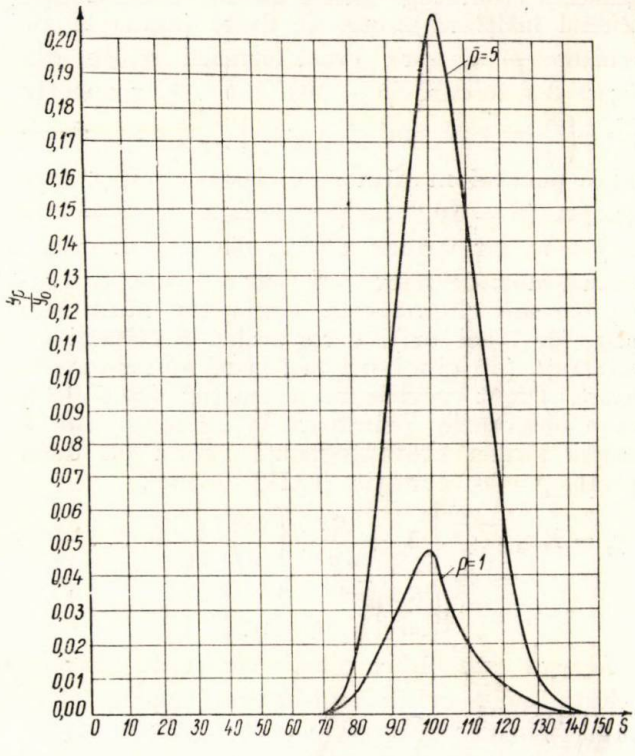


Fig. 8 b

Din ecuația cromatogramei (4. IV și 10.IV), reiese că la p, $\overline{p}$ constant cromatogramele sînt funcții uniforme de $\frac{KS}{a}$, adică pentru valori egale ale acestei mărimi fără dimensiuni, cromato-

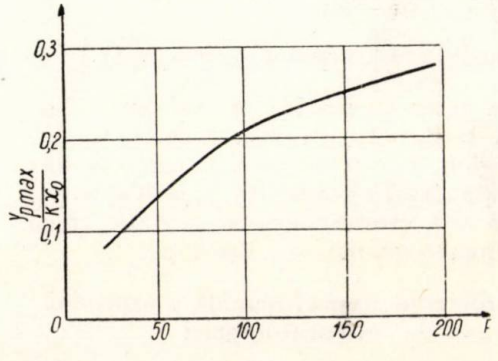


Fig. 9

gramele diferitelor substanțe trebuie să coincidă. De asemenea, dacă o coloană dată furnizează pentru substanța cu coeficientul de repartiție K_1

o anumită cromatogramă, atunci pentru substanţa cu coeficientul de repartiţie K_2 se va putea obţine cromatograma corespunzătoare din prima, luînd — la diferite valori ale ordonatei primei cromatograme — valorile $\frac{K_1}{K_2} \cdot S$, ca abscisă pentru a doua cromatogramă; consideraţii similare se pot face şi în ce priveşte variaţia lui a. Aceasta simplifică considerabil reprezentarea grafică a cromatogramelor diferitelor substanţe. Efectul înălţimii zonei de fixare (numărul de echilibre $\bar{p}$) asupra cromatogramei reiese din figura 8 a, în care $p = 100$ şi $\bar{p} = 1$, respectiv $\bar{p} = 5$. $\left(\frac{K}{a} = 1 \text{ în ambele cazuri}\right)$. Valoarea abscisei la punctul maxim se deplasează puţin spre dreapta ($S = 102$ la $\bar{p} = 5$, faţă de $S = 100$ la $\bar{p} = 1$), iar valoarea punctului maxim creşte cu mai mult de patru ori pentru $\bar{p} = 5$. Suprafaţa de sub clopot este, bineînţeles, mult mai mare (de cinci ori), corespunzînd cantităţii de substanţă (de cinci ori mai mare) din zona de fixare. Drept verificare a ecuaţiei (10.IV) şi ca o observaţie privitoare la influenţa lui p asupra formei cromatogramei, notăm că dacă punem $p = 0$, ecuaţia (10.IV) devine:

$$y_p = Kx_0 e^{-\frac{KS}{a}}\left[1 + \frac{KS}{a} + \left(\frac{KS}{a}\right)^2 \frac{1}{2!} + \ldots + \left(\frac{KS}{a}\right)^{\bar{p}-1} \frac{1}{(\bar{p}-1)!}\right].$$

Aceasta este chiar ecuaţia curbei de ieşire a coloanei cu $\bar{p}$ echilibre teoretice (ecuaţia 17.II şi fig. 2). Reiese de aici că, cu creşterea raportului $\frac{\bar{p}}{p}$ la $\bar{p}$ = constant, cromatograma se deplasează spre axa ordonatelor, pînă la dispariţia ramurii din stînga la $p = 0$, cînd maximul curbei ajunge la valoarea y_0.

De altfel, aceasta rezultă şi din ecuaţia (11.IV) care se poate scrie sub forma:

$$\left(\frac{KS}{a}\right)^{\bar{p}} \cdot \frac{Lp + \bar{p} - 1)!}{(p-1)!} = p\,(p+1)\,(p+2)\ldots(p+\bar{p}-1),$$

de unde $S = \left[p\,(p+1)\ldots(p+\bar{p}-1)\right]^{\frac{1}{\bar{p}}} \cdot \left(\frac{a}{K}\right)$.

Cu descreşterea lui p, valoarea abscisei la punctul maxim al curbei scade, ajungînd $S = 0$ la p=0, în care caz din ecuaţia (10.IV) rezultă $y_p = Kx_0 = y_0$. La $p = 0$, cromatograma cu eluţie trece în cromatograma de desorbţie.

Verificarea experimentală a expresiei cromatogramei

După cum s-a arătat, mecanismul formării cromatogramei cu forma tipică (clopot) se explică prin succesiunea celor două procese de transfer de substanţă: desorbţia (extracţia) substanţei din zona de fixare şi adsorbţia ei în coloana propriu-zisă. Este lesne de înţeles că, din cauza scăderii concentraţiei substanţei la ieşirea din zona de fixare conform ecuaţiei (17.II), adică a concentraţiei însăşi a alimentării coloanei de adsorbţie, curba de ieşire din aceasta din urmă nu-şi va putea menţine alura continuu crescătoare, conform ecuaţiei (15.III); din ordonata curbei de ieşire a adsorbţiei (fig. 3) va trebui să se scadă

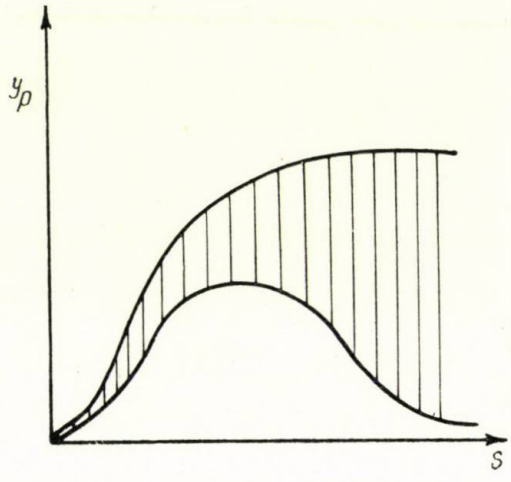


Fig. 10

valori din ce în ce mai mari, corespunzătoare scăderii ordonatei curbei de desorbţie (fig. 2), rezultatul fiind curba cu maximum din fig. 10.

În consecinţă, dacă cele două expresii matematice care dau naştere cromatogramei sînt corecte şi admiţînd că acestea au fost judicios combinate în bilanţurile diferenţiale redate prin ecuaţiile (3′.IV, 3″.IV şi 3‴.IV) urmează că şi ecuaţia cromatogramei (4.IV) este corectă. Faptul că ecuaţiile desorbţiei (extracţiei) şi adsorbţiei (absorbţiei) sînt corecte îl dovedesc curbele experimentale redate în altă parte [2, 3], aşa încît verificarea experimentală a ecuaţiei (4.IV) ne furnizează informaţii, în primul rînd, asupra ecuaţiilor (3′.IV, 3″.IV, 3‴.IV).

Pentru verificare, s-a folosit un aranjament identic celui întrebuinţat înainte [2, 3], experimentul imitînd operaţia de cromatografie de repartiţie, în care $K = 1$.

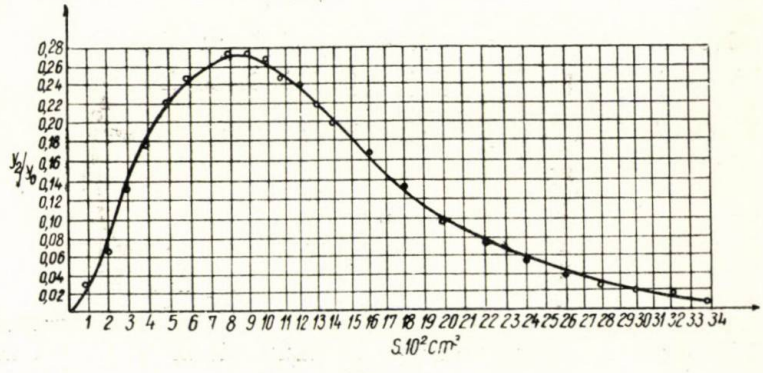


Fig. 11

Trei vase de spălare legate în serie (Schott *G* 1), prevăzute cu plăci poroase prin care se introduce aer pentru omogenizarea conținutului, sînt încărcate cu cîte 420 cm³ lichid (umplere dinamică), și anume: primul vas, corespunzînd zonei de fixare, se încarcă cu o soluție diluată de acid acetic, iar celelalte două, corespunzînd coloanei propriu-zise, se încarcă cu apă. În asemenea condiții, vom avea: $p = 2$, $a = 420$, iar ecuația (4.IV) se va scrie sub forma:

$$\frac{y_2}{y_0} = \left(\frac{S}{420}\right)^2 \frac{e^{-\frac{S}{420}}}{2}.$$

Această ecuație este reprezentată (plin) în fig. 11. Pentru obținerea cromatogramei, s-a introdus ca eluant în vasul *1* apă (circa 40 cm/³ min), în timp ce conținutul fiecărui vas era puternic agitat cu aer. Luînd probă pentru analiză (1 cm³) din timp în timp la ieșirea din ultimul vas, s-au obținut punctele din fig. 11, care, după cum se vede, se înscriu satisfăcător pe curba teoretică.

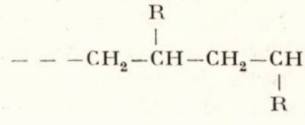
Bibliografie

1. Robu I. V., Revista de Chimie nr. 1, 1957.
2. Robu I. V., Revista de Chimie nr. 9, 1957.
3. Robu I. V., Revista de Chimie, nr. 1, 1958.
4. Meyer Tomkins, J. Am. Chem. Soc., 1947.

POLIMERI STEREOIZOMERI

Ing. Const. Dan C. Costescu

Pe baza considerentului că atomul de C, de care este legat radicalul R, este un atom de C asimetric și — ca atare — poate fi orientat



asemănător sau diferit în merii succesivi, H. Staudingher semnalează încă din 1932 [1] posibilitatea existenței unor polimeri izomeri. Existența acestui tip de izomerie a putut fi verificată practic deabia în anul 1948 de către Schildknecht [2], care, polimerizînd izobutilvinileterul în condiții diferite, obține atît polimerul elastic de tipul cunoscut sub denumirea de Opanol C, cît și un polimer rigid, diferit de acesta, pe care-l notează PVI. Deoarece ambii polimeri conțineau același mer, în catene liniare neramificate, a dedus că diferența în proprietăți nu se poate datori decît așezării diferite în lungul catenei a resturilor eterice, care constituie catenele laterale R.

Pe baza perioadei de fibră de 6,2 Å a polimerului PVI, Schildknecht deduce o structură spirală cu pasul de trei meri și cu substituenții așezați în afara spiralei. Această structură este caracteristică pentru toți polimerii izotactici, denumire propusă de G. Natta [3] pentru polimerii în care toți substituenții R se găsesc de aceeași parte a planului catenei principale. Sinteza polimerilor izotactici devine importantă abia după 1954, cînd Ziegler [4] pune la punct procedeul pentru sinteza polietilenei la presiunea ordinară. Această sinteză, care la început părea că prezintă numai o importanță tehnico-economică, a fost punctul de plecare pentru pregătirea catalizatorilor stereospecifici, folosiți pentru prepararea polimerilor izomeri.

Catalizatorii stereospecifici, denumiți astfel de G. Natta [5], se bazează în special pe complexul $TiR_4 - AlR_3$, în care R poate fi halogen, aril, alchil, hidrogen, singuri sau combinați.

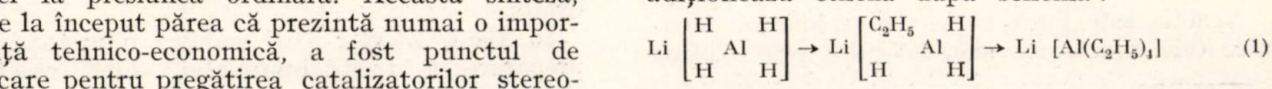
Deși ulterior s-au pus la punct și alți catalizatori, cum ar fi aceia pe bază de alchil de Zn și de Na, realizați de către colectivul condus de prof. C. D. Nenițescu [6], sau aceia de Li realizați de Stavely în colaborare cu alți specialiști [7] pentru sinteza poliizoprenului cis 1-4, majoritatea lucrărilor asupra mecanismului polimerizării și structurii polimerilor stereoizomeri se referă la catalizatori $TiR_4 - AlR_3$. Din această cauză, vom prezenta în prima parte reacțiile alchililor de Al descoperiți de Ziegler [8] și ale catalizatorilor derivați din ei, iar în partea a doua vom prezenta caracteristicile catalizei stereospecifice și ale polimerilor izomeri obținuți prin ea.

I. CATALIZATORI PE BAZĂ DE ALCHILI METALICI

Reacțiile alchililor de Al

Combinațiile alumino-organice sînt cunoscute de mult, dar au o importanță redusă din cauza sensibilității la umezeală și la oxigen și a tendinței de autoaprindere [39]. Mai cunoscută era reacția lui Merwein [9], prin care trietil-aluminiul reacționează cu aldehide, pe care le reduce la alcool, cu scindare de etilenă.

Cu ocazia unor lucrări cu hidrură de litiu și etilenă, Ziegler și colaboratorii [8], folosind hidrură de litiu-aluminiu, constată că aceasta adiționează etilenă după schema:



(1)

Reacția se produce și mai ușor cu hidrură de aluminiu. De asemenea, ea se produce cu toate

olefinele şi, în special, cu α-olefine. S-a stabilit, de exemplu, că alchilii de aluminiu adiţionează α-olefinele de 100 de ori mai repede decît olefinele cu dublă legătură centrală. În plus, la α-olefine hidrura se adiţionează orientîndu-se cu atomul de aluminiu la C_1, deci invers decît acizii halogenaţi de exemplu, ceea ce reiese din reacţiile următoare :

$$CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow \underset{\substack{(-)\ (+)\\ Br-H}}{CH_3-CH-CH_3}\ ;\qquad \begin{matrix}\\ |\\ Br\end{matrix} \qquad (2)$$

$$CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow \underset{\substack{(-)\ (+)\\ H-al}}{CH_3-CH_2-CH_2\ al^*)}\ ; \qquad (3)$$

$$CH_3-CH_2-CH_2\ al \xrightarrow{Br} CH_3-CH_2-CH_2Br+Br\ al \qquad (4)$$

Deci, cu ajutorul hidrurii de aluminiu, se poate introduce halogenul la C_1 (4), contrar regulii lui Markovnikoff. Prin tratarea cu apă, se obţin parafinele respective, deci se poate realiza o reducere a α-olefinelor în amestec cu alte olefine. Fenomenul important este însă acela că legătura al—C se comportă chimic la fel cu legătura al—H, şi anume reacţionează cu olefinele :

$$Al-C_2H_5+C_2H_4 \rightarrow Al-CH_2-CH_2-C_2H_5 \qquad (5)$$

Reacţia cu al—H se face la 60—80°C iar cea cu al-C la 100—120°C. Ea nu depinde de mărimea restului alchil. Din această cauză, ea poate să meargă cu viteze diferite la cele trei valenţe ale aluminiului, produsul final obţinut avînd o structura de tipul :

$$Al\begin{cases}(CH_2-CH_2)_m-C_2H_5\\(CH_2-CH_2)_n-C_2H_5\\(CH_2-CH_2)_o-C_2H_5\end{cases} \qquad (6)$$

Se pot obţine astfel prin hidroliză cu apă, parafine solide cu lungimi de catenă diferite, avînd greutăţi moleculare pînă la 5 000. Această sinteză se realizează prin adiţie în trepte. K. Ziegler [8] arată că reacţia este comună şi alchililor metalici menţionaţi în tabela 1.

Tabela 1

METALELE AI CĂROR ALCHILI ACŢIONEAZĂ DUPĂ MECANISMUL K. ZIEGLER

Grupa 1	Grupa 2	Grupa 3
Na	B	Al
K		Ind
Li	Mg*	Ga

*) La Mg predomină reacţii diferite, care la bor nu au loc.

Reacţia este limitată la olefine liniare, deoarece cele ramificate sînt înlocuite prin olefine liniare la temperatura de reacţie de 120°C, după cum reiese din relaţia (7) :

$$\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ \quad CH-CH_2-al+CH_2=CH_2 \rightarrow\\ \diagup\\ CH_3\end{matrix}$$

$$\rightarrow \begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ \quad C=CH_2+CH_3-CH_2-al.\\ \diagup\\ CH_3\end{matrix} \qquad (7)$$

Reacţiile descrise pînă acum nu au caracterul unor reacţii catalitice, deoarece cantităţile de alchili de aluminiu consumate corespund stoechiometric produsului de reacţie. Dacă însă se folosesc temperaturi de reacţie mai ridicate (de exemplu 200°C), atunci produsul de alchilare se scindează în hidrură de Al şi olefina respectivă :

$$al-H+C_2H_4 \rightarrow C_2H_5-al\ ; \qquad (8)$$

$$C_2H_5-al+{}_nC_2H_4 \rightarrow C_2H_5-(C_2H_4)_n-al\ ; \qquad (9)$$

$$C_2H_5-(C_2H_4)_n-al \rightarrow C_2H_5-(C_2H_4)_{n-1}CH=CH_2+\ al-H\ ; \qquad (10)$$

$$al-H+C_2H_4 \rightarrow C_2H_5-al. \qquad (8')$$

Reacţiile de acest tip sînt reacţii catalitice, deoarece alchilul de Al nu se consumă în reacţie. Mărimea olefinei rezultate se poate regla prin proporţia etilenă-alchil de Al, prin presiunea etilenei şi prin timpul de reacţie.

La α-olefine, reacţia este unitară şi se obţine dimerul după reacţiile următoare :

$$\begin{matrix}CH_3-CH_2-CH_2-al\\ +\\ CH_3-CH=CH_2\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_3-CH_2-CH_2\\ |\\ CH_3-CH-CH_2-al\end{matrix} \qquad (11)$$

$$\begin{matrix}CH_3-CH_2-CH_2\\ |\\ CH_3CH-CH_2-al\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_3-CH_2-CH_2\\ |\\ CH_3-C=CH_2\end{matrix} + H-al \qquad (12)$$

$$CH_3-CH=CH_2+H-al \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-al. \qquad (13)$$

Reacţia decurge în modul arătat, deoarece produsul de adiţie a două molecule de propilenă are o structură ramificată asemănătoare cu a izobutilenei, a cărei legătură cu aluminiul se desface cu uşurinţă la temperatura de 200°C.

Reacţiile descrise pînă acum sînt caracteristice hidrurii de Al şi produşilor ei treptaţi de alchilare, pînă la Al-trialchil. Ziegler a studiat şi produşii de reacţie ai aluminiului cu clorura de etil :

$$2\,Al+3\,C_2H_5-Cl \rightarrow Al\begin{cases}Cl\\Cl\\C_2H_5\end{cases} + Al\begin{cases}Cl\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} \qquad (14)$$

care erau mult mai uşor accesibili decît produşii obţinuţi din hidrură de Al, însă constată că la aceştia predomină activitatea de tipul Friedel-Crafts.

În 1955, Ziegler [10] publică o metodă de preparare a trietilaluminiului, după reacţia globală :

$$Al + 3\ C_2H_4+1^1/_2\ H_2 \rightarrow Al\ (C_2H_5)_3 \qquad (15)$$

*) Pentru simplificare, s-a notat cu *al* un echivalent de aluminiu.

Prin această reacție, alchilii de aluminiu devin produse ușor accesibile, ce pot fi realizate pe scară mare.

Catalizatori de polimerizare

În lucrarea apărută în 1952 [8 b], în care Ziegler sintetizează majoritatea reacțiilor alchililor de aluminiu expuse anterior, nu se menționează polimerizarea la produse macromoleculare, respectiv la polietilenă. Întîmplarea face ca la una dintre reacțiile de sinteză [8 d] să rămînă în autoclavă un rest de Ni de la o reacție anterioară, și, în loc de a se obține amestecul obișnuit de butenă, hexenă și octenă, s-a obținut numai butenă. Deci, reacția de scindare a alchilului, caracteristică olefinelor ramificate, se produce în prezența Ni și cu butilena.

Pornind de la observația că Ni exercită o acțiune de inhibare, Ziegler a început studiul sistematic al tuturor metalelor, pentru a găsi pe acelea cu activitate asemănătoare. Întîmplător descoperă însă că numeroase metale de tranziție din grupa IV—VIII catalizează reacția de polimerizare și cel mai activ dintre ele este Ti. În modul acesta, s-au obținut pentru prima dată catalizatori tip Ziegler, pentru polimerizarea etilenei la presiunea ordinară. Acțiunea de activatori a diverselor metale a fost sistematizată de C. Natta [11, 46], conform tabelei 2.

Tabela 2

CARACTERISTICILE DE IONIZARE ȘI ELIMINARE DE ELECTRONI ALE METALELOR DE TRANZITIE

Catalizatori	Energia consumată pentru eliminarea primului electron eV	Tensiunea de ionizare pentru primul electron V
Ti	3,9	6,8
Va	3,8	6,7
Cr	3,7	6,7
Mn	3,8	7,4
Fe	4,7	7,8
Ni	5,0	7,6
Zr	3,7	6,9
Mo	4,11	7,06
Wo	4,5	7,94

Metalele care scindează electroni cu o energie eV mai mică decît 4 și care au tensiunea de ionizare mai mică decît 7V, sînt capabile să formeze complecși cu metale de tipul Na, Li, Al, în care legătura Me—H și Me—C este puternic polarizată, cu deplasarea electronilor în sensul formării de ioni de hidrură și respectiv de carbanioni. Metalele de tipul Na, Li, Al au electronegativitatea, după Pauling, mai mică decît 1,7 și formează complecși de acest tip numai cu metalele bazice.

Elementele de tranziție prezintă bazicitate puternică numai pe o treaptă inferioară de oxidare, care apare ca o condiție pentru formarea catalizatorilor de tip Ziegler.

În general, din publicațiile lui Ziegler [4], rezultă că polimerizarea etilenei este produsă de trietil-Al, activat prin formarea unui complex cu $TiCl_4$. Această reacție se poate reprezenta în felul următor:

$$CH_3-CH_2-al \rightleftharpoons CH_3-CH_2:^- al^+ \quad (16)$$

$$CH_3-CH_2:^- al^+ + CH_2=CH_2 \rightarrow$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2:^- al^+ \text{ etc.} \quad (17)$$

Acad. prof. C. D. Nenițescu [6, 43, 44, 45], pornind — pe de o parte — de la observația că alchilii de sodiu au o tendință mai mare de ionizare și, totuși, nu polimerizează singuri etilena, iar pe de altă parte, de la faptul că aluminiul are tendința de a ceda alchilii săi titanului după reacția (18):

$$n\ al-R + TiCl_4 \rightarrow R_n-TiCl_{(4-n)} + n\ al-Cl_{(n=1-4)}\ , \quad (18)$$

conchide că adevăratul promotor al reacției este un compus de tipul $R-TiCl_3$ sau R_2-TiCl_2. Acești derivați sînt nestabili și se pot scinda după reacția (19):

$$R-TiCl_3 \rightarrow R^* + TiCl_3. \quad (19)$$

Conform acestei ipoteze, alchilul de Al nu are alt rol decît acela de a furniza titanului grupe alchil și, în acest scop, poate fi înlocuit și de alchilii altor metale. În acest sens, C. D. Nenițescu și colaboratorii [43] au încercat reacția cu dietil-Zn și apoi cu fenil-Na și izoamil-Na. Toți acești compuși cu $TiCl_4$ au produs polimerizarea etilenei la produși macromoleculari.

Recent [13], se menționează un nou catalizator de tip Ziegler al societății „Metal-Hydrides" care constă într-un amestec de hidrură de sodiu, $AlCl_3$ și $TiCl_4$. Acest catalizator polimerizează etilena la 100°C, dînd un polimer cu greutate moleculară de 40 000. Ceea ce apare interesant este o variantă recomandată pentru lucrul la 35 at, în care se folosește numai hidrură de sodiu și $TiCl_4$. În prima variantă, se poate presupune că hidrura de sodiu reacționează cu $AlCl_3$ cu formare de hidrură de Al, care cu etilena formează alchilul de aliminiu, ajungîndu-se la catalizatorul Ziegler obișnuit. În varianta a doua, se arată că hidrura de Na reduce $TiCl_4$ la o treaptă inferioară de valență, în care este capabil să producă polimerizarea.

Acest mecanism este mai probabil să treacă printr-un alchil de Na, ca în procedeul C. D. Nenițescu [44]. Indiferent de produsul intermediar, rezultă că nu numai alchilii de sodiu, dar chiar hidrura de sodiu este capabilă să înlocuiască hidrura de aluminiu în promovarea polimerizării etilenei. Afară de catalizatorii de tip Ziegler, s-au produs în ultimul timp numeroși alți catalizatori pentru polimerizarea etilenei la presiune medie sau joasă, dintre care menționăm numai catalizatorul Phillips [14],

asupra căruia se va reveni mai departe şi radiaţiile γ, care vor face obiectul unui alt articol *).

Catalizatorii tip Ziegler mai prezintă importanţă pentru polimerizarea atît a olefinelor superioare, cît şi a diolefinelor. Astfel, Goodrich [15] arată — fără a da detalii — că noul cauciuc sintetic de poliizopren cis, 1,4, Ameripol SN, este produs cu un catalizator de tip Ziegler.

În acelaşi timp, „Firestone" [7] a produs un cauciuc asemănător, denumit Coral, folosind — drept iniţiator — litiu metalic fin dispersat. Se pare că obţinerea acestui cauciuc natural de sinteză cu ajutorul litiului metalic, se datoreşte atît tendinţei mai mici de ramificare a izoprenului [47], cît şi tendinţei litiului de a produce adiţie 1,4 la diene, fără ca să existe o înrudire cu catalizatorii tip Ziegler, care formează obiectul lucrării de faţă. Aceste lucrări au fost însă menţionate pentru a se vedea cît de mare a fost ecoul procedeului de polimerizare a etilenei la presiunea atmosferică, a cărui vechime nu este mai mare de circa trei ani.

Structura şi proprietăţile polietilenei produse la presiunea atmosferică

Importanţa procedeelor descrise nu constă însă numai în avantajul tehnologic al reducerii presiunii de lucru de la 2 000 at la presiunea ordinară. Polietilenele de presiune joasă nu numai că au greutăţi moleculare mult mai mari, dar au şi o structură mult mai regulată, fără grupe metil sau etil laterale, ceea ce le conferă proprietăţi superioare.

În timp ce polietilena de presiune înaltă are — după cum s-a exprimat H. H a a g e n [46] — structura unui „pom de Crăciun" (fig. 1), care îngreuiază foarte mult exercitarea forţelor intramoleculare, polietilena de presiune joasă are catene practic neramificate şi fără catene laterale, după cum rezultă din tabela 3. Aceasta

Tabela 3

STRUCTURA DIFERITELOR TIPURI DE POLIETILENĂ, DUPĂ NUMĂRUL DE GRUPE METIL PE PORŢIUNI DE 500 DE MERI (DUPĂ SMITH [14]).

Tipul de polietilenă	Grupe CH_3/1 000 de atomi de carbon			
	Total CH_3	CH_3 terminale	Ramif. metil	Ramif. etil
Polietilenă, presiune înaltă	21	4,6	2,5	14,4
Polietilenă, presiune medie	1,5	1,5	—	1
Polietilenă, presiune joasă	3	2	—	1

se reflectă chiar în punctul de topire al polietilenei de presiune joasă, de 137°C, faţă de circa 112°C, punctul de topire al polietilenei de presiune înaltă.

Uniformitatea microstructurii catenei la toate tipurile de polietilenă rezultă din faptul că toate au temperatura de tranziţie de ordinul II la aproximativ —21°C [16, 48].

Prin această modificare de structură, rezistenţa şi alungirea la rupere se dublează practic şi, în acelaşi timp „vulcanizarea" prin iradiere [17] se realizează cu o durată şi o doză de iradiere mai mici, ceea ce reduce degradarea simultană

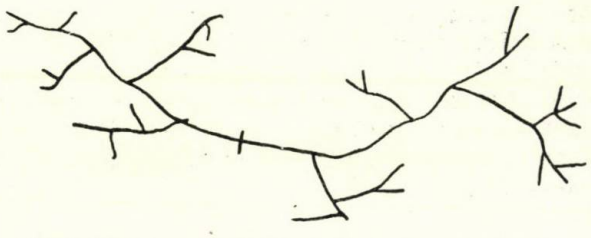


Fig. 1. Structura polietilenei de presiune ridicată

a catenelor. Acest efect de orientare este mai marcat la poliizopren, ceea ce a făcut să i se dea denumirea curioasă de cauciuc natural de sinteză [7, 15]. Într-adevăr, este pentru prima oară, cînd un cauciuc sintetic posedă nu numai aceleaşi proprietăţi, dar şi aceeaşi structură cu a cauciucului de Hevea. Chiar dacă acest cauciuc nu se produce încă pe scară mare, totuşi există certitudinea că, în cazul cînd va fi necesar, omenirea se va putea dispensa de cultura arborelui de cauciuc.

În această primă parte a articolului, s-a urmărit să se arate avantajele orientării regulate [17] a monomerilor spre o adiţie 1,2 — respectiv 1,4 — şi ale eliminării ramificaţiilor mari.

II. POLIMERIZAREA STEREOSPECIFICĂ

G. N a t t a, într-un articol de ansamblu apărut recent [18], separă două categorii de polimeri stereoizomeri. În prima categorie intră aceia obţinuţi din monomeri care posedă ei înşişi activitate optică, iar a doua categorie cuprinde polimerii obţinuţi din monomeri care nu posedă stereoizomerie şi unde posibilitatea de izomerie — respectiv carbonul asimetric — apare numai prin polimerizare.

Polimerii monomerilor cu carbon asimetric

În prima categorie, intră polimerul l-propilenoxidului, preparat în 1956 de C h. P r i c e [18,19], care, polimerizînd l-propilenoxid cu $[\alpha]_{D_{21°}} = +\ 14{,}75$, la 25°C cu KOH pulbere în eter, obţine un polimer solid cristalin cu $[\alpha]_{D_{20°}} = +25$.

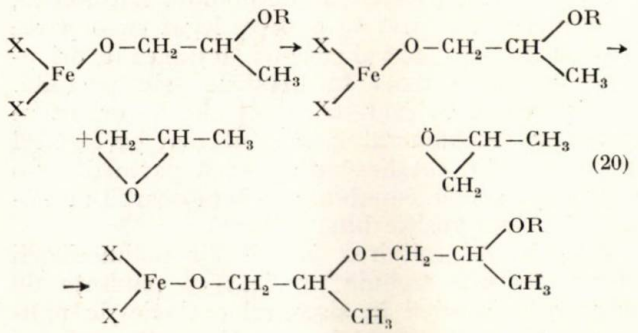
În aceleaşi condiţii, pornind de la propilenoxidul racemic, obţine un polimer lichid, deşi ambii polimeri au aproximativ aceeaşi viscozitate intrinsecă şi, deci, aproximativ aceeaşi greutate moleculară.

Înlocuind KOH cu un complex solid, de $FeCl_3$ + propilenoxid, P r i c e obţine din l-propilen oxid un amestec de 30% polimer amorf şi restul polimer cristalin, iar din oxidul racemic

*) C. D. C o s t e s c u „*Acţiunea radiaţiilor ionizante asupra monomerilor şi polimerilor*". În curs de redactare.

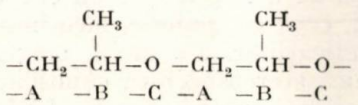
obţine tot un amestec de 30% polimer cristalin şi restul amorf. Cei doi polimeri cristalini au aceeaşi viscozitate, acelaşi punct de topire şi aceeaşi structură spaţială determinată cu raze X, dar ultimul polimer este optic inactiv. Ch. Price consideră că aceasta confirmă atît ipoteza lui Schildknecht [2], după care configuraţia centrelor asimetrice influenţează proprietăţile, cît şi faptul că prin catalizatorii de polimerizare se poate controla remarcabil această configuraţie.

Mecanismul atribuit de Ch. Price acţiunii acestui catalizator este asemănător aceluia al alchililor de aluminiu, arătat în prima parte a expunerii :

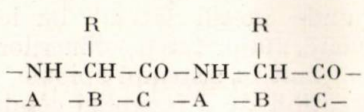


(20)

În cazul cînd atomul de Fe din acest alcool face parte dintr-o suprafaţă solidă, condiţiile sterice pentru coordonarea intermediară ar putea produce polimerul orientat. În acelaşi timp, o parte de catalizator dizolvată a produs — probabil — faza amorfă. Aceşti polimeri cristalini au o structură [23] foarte asemănătoare structurii unor proteine cristalizabile [18] (22) :



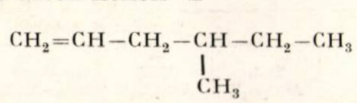
(21)



(22)

Ambele tipuri de polimeri au o structură în spirală cu o simetrie binară şi pasul echivalent cu doi meri. Pe această cale se deschide drumul pentru lămurirea sintezelor biochimice stereospecifice şi pentru explicarea acţiunii catalitice a enzimelor stereospecifice.

Trebuie menţionat faptul că, afară de propilenoxid, G. Natta [18] a mai sintetizat şi un poli 4-metil-hexen 1



(23)

cristalin, obţinut dintr-un monomer vinilic (23) cu un carbon asimetric, ceea ce dovedeşte că această capacitate de a controla polimerizarea din punct de vedere steric o au şi catalizatorii de polimerizare etenică, în aceeaşi măsură cu catalizatorul de condensare folosit de Ch. Price.

Polimerizarea monomerilor fără carbon asimetric

Trecînd la a doua categorie de monomeri, care ei înşişi nu prezintă izomerie optică, nu vom atrage atenţia asupra unei clasificări propuse în 1948 de Schildknecht [2], care împarte polimerii etenici în trei categorii principale, şi anume :

1. Polimeri conţinînd meri cu structură simetrică de tipul :

$-CH_2-CH_2-$ polietilenă

$-CH_2-CX_2-$ clorură de poliviniliden

$-CX_2-CX_2-$ politetrafluoretilenă

care nu conţin carbon asimetric şi, deci, nu pot forma stereoizomeri.

2. Polimeri, conţinînd meri cu structura asimetrică, de tipul :

— CH_2-CHX- clorură şi acetat de polivinil, polistiren etc.

— CH_2-CXY- polimetacrilat de metil, polimetil-stiren, dar care sînt polimerizaţi prin peroxizi sau prin căldură şi au o structură dezordonată. După nomenclatura propusă de Natta, această categorie de polimeri poartă numele de atactici [18, 20].

3. Polimeri conţinînd meri asemănători celor din grupa a doua, dar obţinuţi printr-o polimerizare ionică lentă, pentru care Robinson [21] propune denumirea de polimerizare coordinativă, iar G. Natta, pe aceea de polimerizare stereospecifică [18].

G. Natta [20] subdivide aceşti polimeri în două categorii :

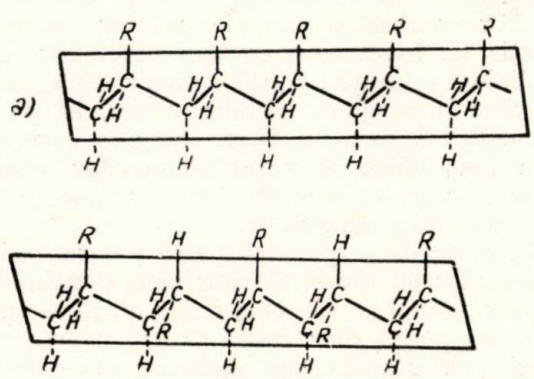


Fig. 2. Polimeri stereoizomeri :
a) izotactici : *b*) sindiotactici

În aceeaşi ordine de idei, este oportun să se cunoască concepţia lui Schildknecht [2, 22] asupra posibilităţii obţinerii în acelaşi sistem de cataliză şi cu acelaşi monomer, polimerilor din categoria 2 sau 3. El a lucrat cu eterul vinil-izobutilic, pe care-l polimerizează pentru categoria 2, în sistemul de fabricare al Opanolului C,

deci cu fluorură de bor în formă activată (cu H_2O) la temperatura de fierbere a propanului folosit drept solvent (—42°C), printr-o reacţie foarte rapidă.

Pentru a obţine polimerul cristalin, denumit de el PVI, foloseşte eteratul BFl_3, care este mai puţin activ şi lucrează la —70 pînă la —80°C, realizînd o reacţie lentă, care poate să dureze de la o jumătate de oră pînă la două ore.

Interpretarea pare destul de curioasă, deoarece dă impresia că, în primul caz, monomerul nu are timp să se aşeze în ordine. Este mai probabil, ca, în al doilea caz, monomerul să se orienteze faţă de polimer, prin forţele cibo-tactice care apar ori de cîte ori polimerizarea se face aproape de punctul de topire al monomerului [15]. Probabil că acest efect se combină cu acţiunea suprafeţei solide a catalizatorului, pe care o menţionează şi Ch. Price [19] şi care, după cum se va vedea, este caracteristică tuturor polimerizărilor stereospecifice.

Revenind la cazul general al polimerizărilor stereospecifice, trebuie să se arate elementele structurale ce se cer realizate în vederea obţinerii unui polimer stereoizomer.

Acestea se pot concretiza în trei puncte, şi anume:

1. Legătura regulată cap-coadă a merilor succesivi.

2. Lipsa de ramificare rezultată:

a) prin transfer de catenă şi

b) prin copolimerizarea monomerului cu polimerul (reacţie caracteristică de grefare, care va face obiectul unui articol viitor din această serie)*.

3. Aşezarea sterică corespunzătoare a monomerilor faţă de catena în creştere.

Prima condiţie este realizată practic la toţi polimerii vinilici, adiţiile cap-cap sau coadă-coadă reprezentînd excepţii care apar uneori prin reacţia de încetare a creşterii catenelor. Neîndeplinirea condiţiei 2 este caracteristică polimerizărilor la temperaturi ridicate sau, în general, în condiţii de activare foarte energice, care, după cum am văzut în cazul polimerilor obţinuţi de Schildknecht, se poate evita aproape în toate sistemele de polimerizare.

Reacţiile de la punctul 2 *b* sînt caracteristice polimerilor de diene, ai căror meri conţin duble legături, capabile să polimerizeze cu monomerul. În cazul polimerilor etenici simpli, aceste ramificări pot rezulta sub acţiunea excesului de peroxid sau a iradiaţiilor care extrag un proton din catenă, formînd un radical capabil să reacţioneze cu alte molecule de monomer. Aşadar, şi aceste reacţii se pot evita practic în toate sistemele de polimerizare.

Condiţia a treia este însă cea mai greu de îndeplinit, întrucît implică existenţa unui sistem de forţe, care să acţioneze simultan asupra catenei în creştere şi asupra monomerului care urmează a se adiţiona la ea.

În cazul polimerizării prin radicali, în care iniţiatorul se găseşte legat la capătul catenei opus celui unde se produce creşterea, este foarte puţin probabil ca el să poată exercita o acţiune de orientare asupra radicalului în creştere şi cu atît mai puţin asupra moleculelor de monomer [41]. Din această cauză, singura izomerie posibilă la polimerizarea prin radicali, în sistemele în care condiţiile 1 şi 2 sînt satisfăcute, este aceea sindiotactică. Aceasta, la monomerii unde substituentul X are un volum atît de mare, încît este imposibil ca cei doi radicali X învecinaţi să coexiste de aceeaşi parte a planului catenei.

În ce priveşte sistemele de polimerizare ionică, în care catalizatorul se găseşte legat cu o parte a lui la fiecare capăt al catenei, acţiunea de orientare asupra catenei în creştere este posibilă. Pentru ca el să exercite o acţiune de orientare şi asupra monomerului, este necesar ca atomul de metal din catalizator să facă parte dintr-o suprafaţă solidă, capabilă să chemosoarbă monomerul într-o poziţie bine definită.

Înainte de definirea condiţiilor polimerizării stereospecifice, trebuie precizat că tendinţa de migrare a sarcinii în sistemul cationic de polimerizare, se manifestă în direcţia carbon primar — carbon secundar — carbon terţiar, iar în sistemul anionic migrarea sarcinii se produce în sens invers. Din această cauză, în polimerizarea cationică există tendinţa deplasării sarcinii spre interiorul catenei, producînd astfel ramificaţii, ceea ce nu corespunde condiţiei 2. În sistemul anionic, chiar dacă — dintr-o cauză excepţională — apare o sarcină la un carbon din catenă, aceasta are tendinţa de a migra spre un carbon din capătul catenei, ceea ce, practic, face imposibilă apariţia ramificaţiilor. De altfel, singura polimerizare cationică stereospecifică cunoscută, este aceea a izobutilenei realizată de Schildknecht [2], unde metili laterali împiedică grefarea. Prin urmare, majoritatea polimerilor stereoizomeri s-au obţinut în sistemul anionic, care este cel mai susceptibil de a îndeplini condiţiile amintite.

G. Natta [5], studiind procentul de polimeri izotactici obţinuţi cu diverşi catalizatori, ajunge la rezultatele din tabela 4.

Din primele două coloane se vede că, în catalizatorul Ziegler obişnuit, unde se foloseşte

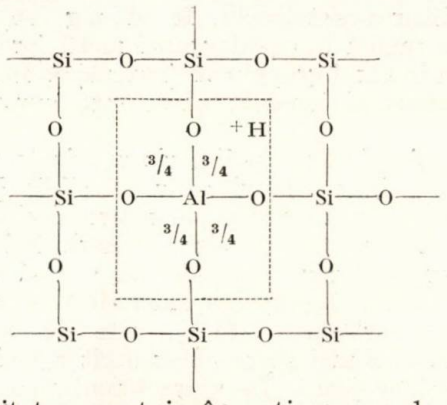
Tabela 4

VARIAŢIA CONŢINUTULUI DE POLIMERI IZOTACTICI AL DIVERŞILOR MONOMERI HIDROCARBURI, ÎN FUNCŢIE DE COMPOZIŢIA CATALIZATORULUI

Monomerul	% polimeri izotactici			
	$TiCl_4$ $Al(C_2H_5)_3$	$TiCl_3$ $Al(C_2H_5)_3$	Cr_2O_3 pe $SiO_2-Al_2O_3$	Cr_2O_3 pe $SiO_2-Al_2O_3$ $+Al(C_2H_5)_3$
Propilena	35—45	85—95	1—2	—
n-Butenă 1	30—40	60—70	1—3	15—17
3-Metil butenă	60—70	85—95	—	—
Pentenă 1	1—3	30—40	—	—

*) C. D. Costescu. *Grefarea şi reticularea polimerilor.* În curs de redactare.

$TiCl_4$ şi unde forma redusă $TiCl_3$ apare numai prin acţiunea reducătoare a alchililor scindaţi de la titan, activitatea stereospecifică este redusă. Prin catalizatorul cu $TiCl_3$, preparat special, se obţine o activitate stereospecifică maximă. Catalizatorul al treilea, care este catalizatorul folosit de P h i l l i p s [14] pentru sinteza polietilenei la presiune mijlocie, are şi el o structură ionizată, pe care T h o m a s [23] o reprezintă sub forma unui cation :



Activitatea acestuia în acţiunea sa de orientare este ajutată de către oxidul de crom depus pe suport. Prin adaosul de trietilaluminiu, activitatea i se măreşte (coloana 4-a) neajungînd însă la nivelul catalizatorilor Ziegler obişnuiţi.

Dacă adăugăm observaţiile lui N a t t a [5, 24], deduse la lucrul cu compuşi de diaril-diciclopentadienil-titan [42] asupra acestui mecanism, şi anume :

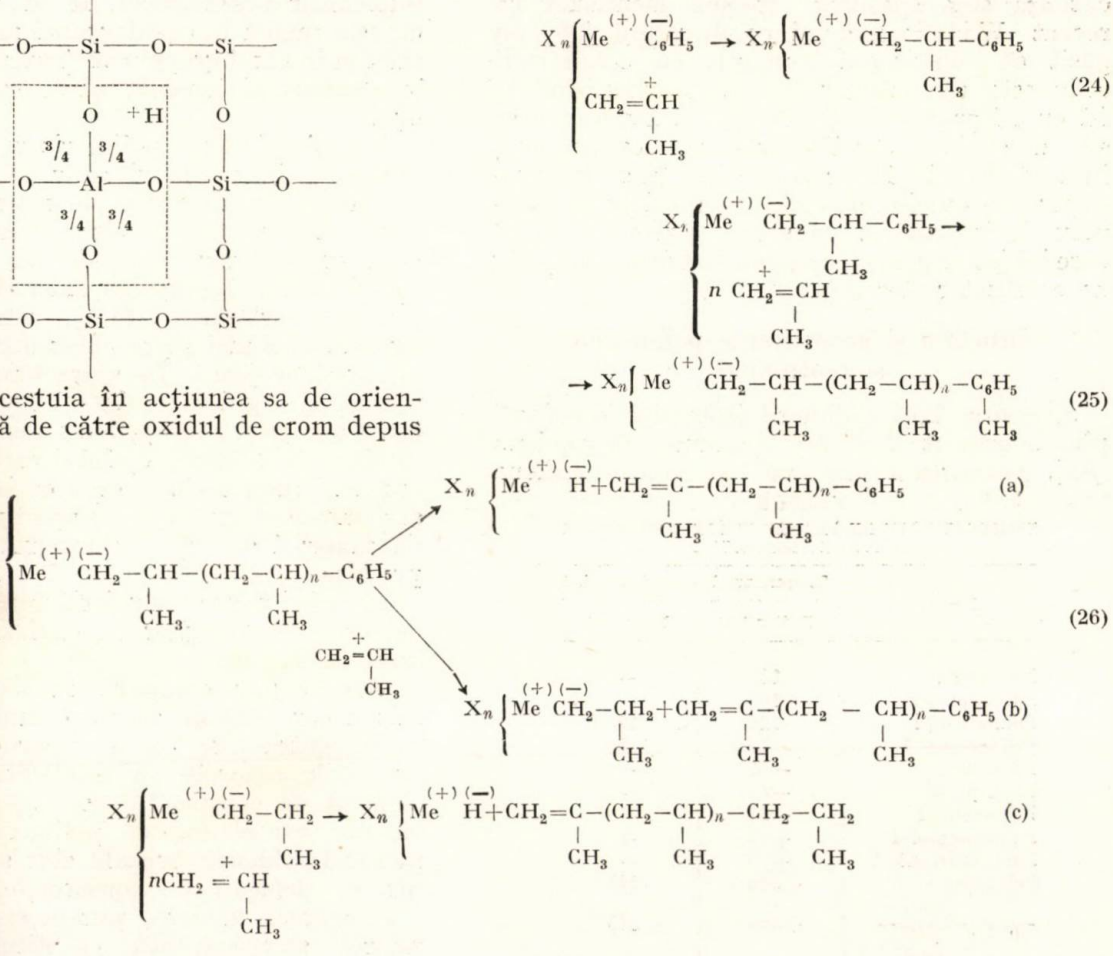
1) grupa alchil sau aril, legată iniţial de aluminiu, se regăseşte în catena polimerului (26 a) şi, invers, dacă se folosesc anumiţi alchili ai titanului, ei se regăsesc la sfîrşit în catalizator şi nu sînt conţinuţi în catena polimerului ;

2) toate catenele se termină la un capăt cu o dublă legătură α-olefinică (26 a şi c) ;

3) 60—90% din catene conţin la capătul opus o grupare $-CH_3$, la fel ca în cazul în care polimerizarea etilenei este produsă de către hidrură (26 c). Rezultă destul de clar că polimerizarea stereospecifică este asemănătoare celei produse de $Al(C_2H_5)_3$, care aici este activată prin formarea complexului cu metalul de tranziţie într-o stare de valenţă sub aceea maximă.

Mecanismul propus [5] este reprezentat în reacţiile (24) (25) şi (26), unde linia verticală reprezintă suprafaţa catalizatorului.

Trebuie menţionat faptul că, după ultimele lucrări, catalizatorii Z i e g l e r [44] sînt de tipul $TiCl_4.Al(alchil)_2Cl$, deci nu trialchil care avea activitate maximă singur, ci de tipul dialchil Cl, care singur prezintă o activitate foarte slabă. În modul acesta se reglează greutatea moleculară care, la trialchili trecea de 1 000 000, ducînd la polimeri inutilizabili.



După H a a g e n [46], alchilul de aluminiu se adaugă într-o proporţie de 0,1 moli faţă de 1 mol $TiCl_4$ şi cantităţile mai mari sînt utile numai pentru a consuma umiditatea şi alţi inhibitori. din mediu. De aici ar rezulta că numai o parte din $TiCl_4$ este legată în complexul cu aluminiu restul transformîndu-se în $TiCl_3$, care formează peretele solid pe care se chemosoarbe monomerul proces în care el este orientat înainte de a reacţiona. Colectivul de la ICECHIM, condus de către ing. R a u l M i h a i l, a pus la punct un procedeu pentru reglarea greutăţii moleculare prin schimbarea proporţiilor între cei doi componenţi

ai catalizatorului şi prin variaţia compoziţiei alchilului de aluminiu [25].

În sfîrşit, din explicaţiile lui Natta, după care catalizatorul solid se găseşte sub formă de particule coloide sau microcristaline, rezultă că numai atomii de metal de pe suprafaţa catalizatorului sînt activi şi, deci, starea de diviziune fină măreşte numărul de centre active, prin urmare viteza de reacţie.

Înainte de a încheia capitolul privitor la cataliza stereospecifică trebuie menţionat că recent W i l l i a m s şi colaboratorii [26] au găsit că polistirenul preparat cu catalizatori alfin este un polimer izotactic, cristalizînd la fel cu cel produs de G. N a t t a. După cum se ştie, acest tip de catalizator, care a fost preparat în anul 1948 de M o r t o n [27], în scopul producerii de cauciuc sintetic, constă într-un complex de izopropilat de sodiu şi alilsodiu solid, care iniţiază anionic, corespunzînd deci condiţiilor de catalizator stereospecific.

Structura şi proprietăţile polimerilor stereoizomeri

Structura. Toţi polimerii izotactici examinaţi pînă în prezent [2, 3, 33], şi anume polipropilena [33], polistirenul [28, 33] şi poli α-butilena

Tabela 5

TEMPERATURILE DE TRANZIŢIE ALE DIFERITILOR POLIMERI IZOTACTICI

Polimerul	Temperatura de tranziţie de ord. 1	
	Reding [35]	Natta [11]
Polietilenă	137°C	—
Polipropilenă	165	—
Polibutenă 1	120	128°C
Polipentenă 1	70	80
Polihexenă 1	−55	—
Poliheptenă	−40	—
Polioctenă 1	−38	—
Polidodecenă 1	+45	—
Polioctadecenă 1	+70	—
Polistiren	+230	+245
$-(CH_2-CH)_n-$ $\quad\quad\quad

8. Ziegler K. *a*) Ann. 567.195, 1950; *b*) Angew. Chem. 64.323, 1952; *c*) Brennstoff Chem. 33, 193, 1952; *d*) Brennstoff Chem., 35, 321, 1954.
9. Meerwein J., J. prakt. Chem., 11, 147, 226, 1957.
10. Ziegler K., Gellert A.G., Zorel K. şi Lehmcol, Angew. Chem, 67, 424, 1955.
11. Natta G., Angew. Chem. 68, 393, 1956.
12. Ziegler K., Angew. Chem. 68, 581, 1956.
13. * * * M.G. Revue des Produits Chimiques, februarie, 56, 1957.
14. Smith D. C., Ind. and Eng. Chemistry 58, 1161, 1956.
15. Colectiv Goodrich, Ind. and Eng. Chemistry, 58, 784, 1956.
16. Baccaredda M. şi Butta E., J. Polimer Sci., XXII, 217, 1956.
17. Oster Gerald, J. Polimer Sci. 22, 185, 1956.
18. Natta G., Angew. Chem., 68, 393, 1956.
19. Price Ch., Osgan, Hughes, Shamberlan, J. Am. Chem. Soc., 78, 690, 1956.
20. Natta G. şi Corradini P., J. Polymer Sci. XX, 251, 1956.
21. Robinson I. M., Chem. and Eng. News, 34, 4822, 1956.
22. Schildknecht C. E. şi Dume P. H., J. Polymer Sci. XX, 597, 1956.
23. Thomas Ch. L., Ind. Eng. Chemistry, 41, 2564, 1949.
24. Natta G. şi colab., La Chemica e l'Industria XXXIX, 1, 19, 1957.
25. Mihail R., Bitman S. Stoenescu F., Corlăteanu P., Revista de Chimie, nr. 6, 1957.
26. Williams J. R., Van den Berghe J., Delmage A. şi Dunham K., J. Am. Chem. Soc., 78, 1260, 1956.
27. Morton M., Ind. and Eng. Chemistry 42, 1488, 1950.
28. Natta G. şi Corradini P., Makromoleku are Chemie, 16, 77, 1955.
29. Natta G. şi Corradini P., J. Polymer Sci. 20, 251, 1956.
30. Slowinsky E. J., Walter H., Miller R. L., J. Polymer Sci. 19, 353, 1956.
31. Natta G., Corradini P. şi Bassi I. W., Makromolekulare Chemie 21, 240, 1956.
32. Natta G., La Chimica e l'Industria XXXVIII, 751, 1956.
33. Natta G., Pino P. şi colab., J. Am. Chem. Soc., 77, 1708, 1955.
34. Bunn C. W., Howels E. R., J. Polymer Sci, 18, 307, 1955.
35. Reding F. P., J. Polymer Sci., 21, 547, 1956.
36. Reding F. P. şi Lowell C. M., J. Polymer Sci., 20, 157, 1956.
37. * * * Chem. and Eng. News, 18, VI, 1956.
38. Staudingher H., Ber. dtsch. chem. Ges., 69, 1729, 1936 şi în „*Zur Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren*", Verlag Chemie Berlin 1937, pag. 119 şi u.
39. Knapp J. E., Chem. and Eng. News, 1, 1956, 4826.
40. Natta, G. Kautschuk u. Gummi, 9, 8, WT 208, 1956.
41. Dumbrook R. F., Johnson B. L., Binder J. L., Willis I. M. şi Carr E. L., Proc. Third. Rubber Techn. Conf., London 1954 Bul. 139—149 1955; Abstracts Rev. Gen. Caout, 33, 3, 289, 1956.
42. Lummers L., Vloth R., Holmes A., J. Am. Chem. Soc. 77, 3604, 1955.
43. Neniţescu C. D., Huch Cireşica şi Huch Al., Revista de Chimie VII, 10, 573, 1956.
44. Neniţescu C. D., Huch Cireşica şi Huch Al., Angew. Chem., 168, 13, 438, 1956.
45. Neniţescu C. D., Publicat în Angew. Chem.
46. Haagen Harro, Kunststoff Rundschau, 4, 3, 81, 1957, şi 4, 4, 41, 1957.
47. Morton M., Ind. and Eng. Chemistry 47, 333, 1955.
48. Danusso F., Moraglio G., Talamini G., J. Polymer Sci. 20, 139, 1956.

CONTRIBUŢII LA STUDIUL FERMENTAŢIEI OXIDATIVE A SORBITEI

I. Manta, A. Stern şi P. Vass

În fermentaţia în profunzime a sorbitei sub acţiunea bacteriilor suboxidante, viteza fermentaţiei şi cantitatea de sorboză ce se produce depind de debitul de aer care barbotează prin soluţie. În literatura de specialitate, se prevede un debit destul de variat : 0,4 pînă la 5 l de aer pentru litrul de soluţie pe minut. În privinţa presiunii aerului perfuzat, descrierile variază între presiunea atmosferică normală şi suprapresiuni pînă la 3 at.

Deoarece în experienţele noastre preliminare, calitatea materialelor prime, compoziţia mediului şi eficacitatea puterii oxidante a bacteriilor erau verificate cu ocazia fermentărilor la suprafaţă şi a celor în profunzime, întreprinse la scară redusă, ne-am propus să întreprindem studiul sistematic al influenţei debitului de aer care se poate realiza în aparatul de fermentare.

Partea experimentală

S-au întreprins experienţe asupra soluţiilor de sorbită 10%, care conţin şi extractul nutritiv, în apă de robinet. După sterilizare, răcire la 26—28°C şi adăugare de antispumant, se izolează soluţia cu cultura de bacterii suboxidante (*B. suboxidans* izolat de dr. I. Stern) ţinute în acelaşi mediu timp de 48 de ore la temperatura de 26°C. Se determină puterea rotatorie iniţială a soluţiei şi se începe perfuzarea aerului cu debitul dorit, după o prealabilă sterilizare şi filtrare. Se porneşte, totodată, agitatorul (120 ture) şi se menţine temperatura în tot timpul experienţei între 26 şi 30°C. Din şase în şase ore se determină polarimetric cantitatea de sorboză formată. Experienţa se opreşte atunci cînd nivelul de sorboză rămîne constant. Cantitatea de aer este măsurată cu ajutorul unui contor de gaze.

În primele cinci experienţe, s-au folosit debite de aer între 1 şi 5 l, fără suprapresiune. Curbele din fig. 1 arată mersul fermentaţiei în aceste condiţii, demonstrînd necesitatea unui debit minim de 3 l şi a unui debit optim de 4 l de aer/litrul de soluţie/minut. Pentru debitele peste 3 l, timpul oxidării scade, totuşi, în cazul cînd debitul depăşeşte 4 l, el nu mai variază. Peste 2 l, pragul randamentului în sorboză nu poate fi mărit.

Cu 1 l de aer, oxidarea a pornit după 12 ore, a continuat lent timp de 36 de ore, ajungînd

la 3,1% sorboză şi apoi s-a oprit. Cu 2 l de aer, oxidarea este mai eficace dar se prelungeşte şi abia după 56 de ore se opreşte la 7,9% sorboză. Cu 3 l de aer, oxidarea este mult mai intensă şi în 39 de ore atinge punctul maxim (8,15% sorboză). Cu 4 şi 5 l de aer, oxidările merg şi

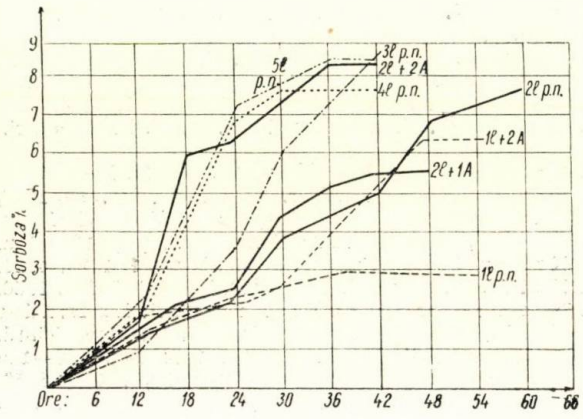


Fig. 1

mai repede, obţinînd în 30, respectiv 36 de ore, valorile maxime de 8, respectiv 8,3% sorboză. Menţionăm că la proba cu 1 l de aer, unde am atins un nivel de sorboză de 3,1%, chiar după 52 de ore, urmărindu-se timp de 26 de ore cantitatea sorbozei, s-a constatat că ea este invariabilă ; mărind debitul de aer la 4 l, s-a atins după 22 de ore un nivel de 8,3% sorboză.

Fig. 2 reprezintă numărul de ore necesare obţinerii oxidării maxime cu un debit de aer

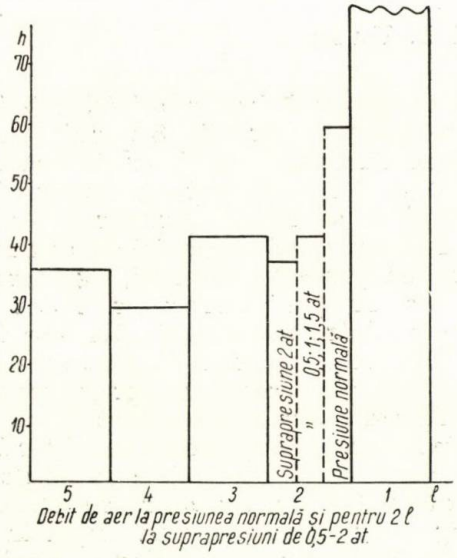


Fig. 2

care a variat între 1 şi 5 l/min pentru litrul de soluţie. S-a văzut că, mărind debitul mai mult, oxidarea a avut loc mai repede, iar sub un debit de 2 l oxidarea nu a mers pînă la sfîrşit ; peste debitul de 4 l, procesul de oxidare nu mai poate fi grăbit.

Fig. 3 arată că debitul de aer, pornind de la un prag, şi anume 2 l de aer pe litrul de soluţie şi minut, nu modifică randamentul oxidării.

După ce s-a găsit debitul minim şi cel optim, necesare la presiunea normală, au fost realizate o serie de experienţe cu suprapresiune de aer. Graficele întocmite reprezintă, şi în acest caz, mersul fermentaţiilor.

Tot în fig. 1 se arată că, în timp ce la presiunea normală, cu un debit de aer de 1 l/min, oxidarea s-a oprit la 3,1%, mărind presiunea la 2 at, oxidarea — deşi încet — înaintează, atingînd 6,75% după 48 de ore. Cu un debit de 2 l de aer/min, în timp ce la presiunea normală oxidarea durează 60 de ore (7,9%), la suprapresiunea de 2 at oxidarea este mai rapidă, ajungînd în 36 de ore la 8,43%.

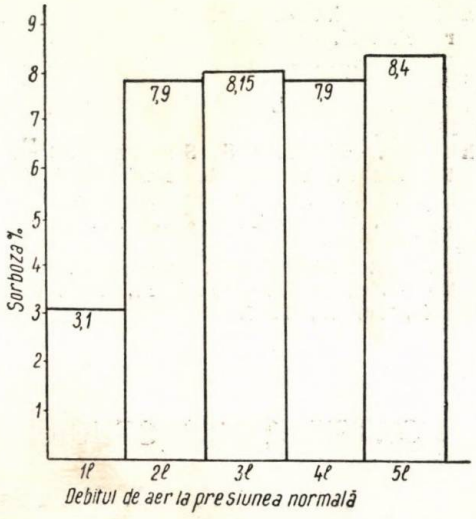


Fig. 3

Probele următoare s-au făcut cu un debit de 2 l de aer pe minut, variind suprapresiunea între 0,5 şi 1—1,5 at. Viteza oxidării a fost mai rapidă decît la presiunea normală, dar mai mică decît la suprapresiunea de 2 at, atingînd cifra maximă de sorboză după 42 de ore (5,6—6,5—7,25%).

Urmărind curbele din fig. 1, se observă că produsul dintre debitul de aer şi presiunea aerului indică debitul de aer la presiunea normală, care dă un efect echivalent aceluia obţinut la presiune normală. Se învederează astfel că, la un debit de aer de 1 l/min şi la suprapresiune de 2 at, efectul obţinut este egal cu acela obţinut cu un debit de 2 l la presiune normală, sau cu un debit de 2 l la suprapresiunea de 1 at.

La un debit de aer de 2 l/min, la o suprapresiune de 2 at, se obţine un efect egal cu cel dat de 4 l/min, la presiunea normală.

Acelaşi rezultat s-a obţinut şi cu un debit de 2 l de aer/min, la o suprapresiune de 1,5 at, care are un efect egal cu acela dat de un debit de 3 l/min, la presiunea normală.

Fig. 2 (coloanele pentru 2 l) arată că, la acelaşi debit, suprapresiunea are — în primul rînd — ca rezultat mărirea vitezei de oxidare, care însă între 0,5 şi 2 at diferă prea puţin. Astfel, la debitul de 2 l/min, la presiunea normală, oxidarea are loc în 60 de ore, la suprapresiunea de 0,5—1—1,5 at în 42 de ore, iar la suprapresiunea de 2 at, în 36 de ore.

Prin aceste cercetări, se demonstrează că, pentru un debit de 1 l de aer/min, la suprapresiunea de 2 at, avem un efect egal cu acela produs de un debit de 2 l, la presiunea normală, sau de un debit de 2 l la suprapresiunea de 1 at. De asemenea, la un debit de 2 l/min şi o suprapresiune de 2 at, se obţine un efect egal cu acela al unui debit de 4 l la presiunea normală. Pentru un debit de 2 l de aer/min, la suprapresiunea de 1,5 at, se obţine efectul debitului de 3 l la presiunea normală.

Concluzii

Aşadar, de cele mai multe ori, fenomenul se poate generaliza după următoarea regulă : debitul de aer/litru de soluţie/minut × suprapresiunea în at = debitul de aer, care ne dă acelaşi efect la presiunea normală.

Trebuie să se aibă în vedere şi faptul că, pentru acelaşi debit, suprapresiunea are ca efect mărirea vitezei de oxidare, dar că între 0,5 şi 2 at, viteza de oxidare nu mai variază prea mult. Mărirea presiunii aduce pentru acelaşi debit un randament mai bun.

Din punct de vedere practic, cercetările noastre preconizează, în concluzie, că pentru aplicarea metodei de fermentaţie în profunzime în obţinerea sorbozei, debitul optim este cel de 4 l de aer/litrul de soluţie, la presiunea normală, sau de 2 l de aer la suprapresiune de 2 at.

Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj.

Bibliografie

1. Prescott S. şi Dunn C., Industrial Microbiology, Moscova, 1949.
2. Snaidman, *Producţia acidului ascorbic sintetic*, Moscova, 1948.

FABRICAREA ALIAJULUI PLUMB-SODIU PRIN ELECTROLIZA HIDROXIDULUI DE SODIU TOPIT

Ing. Al. Turassy şi ing. M. Fruchter

Fabricarea sodiului metalic şi a aliajelor sale prezintă o deosebită importanţă pentru ţara noastră, bogată în zăcăminte de sare. Dintre aliajele sodiului, cel cu plumb se fabrică în cantitatea cea mai mare, avînd multiple utilizări atît în industria metalurgică extractivă şi prelucrătoare, cît şi în industria chimică. Acest aliaj se poate obţine, fie fabricînd sodiu metalic prin electroliză, care ulterior se aliază cu plumbul printr-o operaţie separată, fie pe cale directă prin electroliza clorurii de sodiu cu catod de plumb.

Deoarece electroliza clorurii de sodiu topite presupune o aparatură complexă care să includă şi captarea clorului, cum şi o tehnologie mai dificilă, ea nu se pretează la instalaţii de capacitate redusă.

În articolul de faţă, se redau lucrările în fază de laborator, pilot şi încercări într-o celulă de tip industrial pentru electroliza cu catod de plumb topit a hidroxidului de sodiu. Acest procedeu prezintă avantajul unei investiţii reduse şi al unei tehnologii simple, ceea ce permite punerea ei în practică direct la consumatorii acestui aliaj, cum ar fi uzinele de babbit-uri de Pb-Ca-Na (aliaj tip Bahn-Metall), uzinele de plumb (pentru debismutizarea plumbului prin metoda Kroll), sau uzinele chimice care folosesc acest aliaj, în felul acesta eliminîndu-se necesitatea utilizării sodiului metalic pentru aceste fabricaţii.

Principiul pe care se bazează metoda este următorul : într-o cuvă orizontală cu anozi de nichel, se supune electrolizei o topitură de hidroxid de sodiu avînd pe fund, drept catod, plumb topit. Sodiul care se descarcă pe catod se dizolvă imediat în acesta, obţinîndu-se un aliaj de plumb-sodiu de diferite concentraţii, ce depind de cantitatea de plumb în care se dizolvă sodiul rezultat din electroliză.

Caracteristicile procesului

Procesul de electroliză trebuie executat la o temperatură cît mai scăzută, pentru a micşora solubilitatea sodiului în electrolit. Hidroxidul de sodiu pur se topeşte la 318°C. Scăderea temperaturii de topire a electrolitului se face utilizînd un amestec de $NaOH + Na_2CO_3$ (amestecul cu compoziţia 83% $NaOH + 17\% Na_2CO_3$ are punctul de topire 280°C). Din acest punct de vedere, nu constituie un impediment faptul că hidroxidul de sodiu topit se carbonatează cu timpul în aer (uneori el conţine Na_2CO_3 chiar din fabricaţie). Dacă însă conţinutul de Na_2CO_3 depăşeşte 30%, apar fenomene suplimentare la electroliză, dintre care cel mai supărător este „fenomenul anodic" prin care tensiunea se ridică brusc, topitura în

jurul anodului se supraîncălzeşte, anodul se înroşeşte şi — în general — procesul de electroliză este împiedicat. De aceea, nu se poate trece de limita de 30% Na_2CO_3 în electrolit. Hidroxidul de sodiu tehnic are un conţinut de apă ce trebuie eliminat, fapt pentru care hidroxidul de sodiu se încălzeşte la 450—500°C, menţinîndu-se la această temperatură timp de 4—5 ore.

Densitatea plumbului topit este 11,3 şi a hidroxidului de sodiu topit 2,02. În celulă, aceste două straturi nemiscibile sînt suprapuse. În timpul electrolizei, se formează la suprafaţa plumbului, aliajul Pb-Na, care are o densitate mai mică decît aceea a plumbului şi, deci, are tendinţa de a rămîne la suprafaţă, mărind volumul catodului metalic.

Descreşterea de densitate a plumbului în urma alierii cu sodiu este liniară, ajungînd la o concentraţie de 90% Pb + 10% Na la densitatea de 6 g/cm³. În felul acesta, volumul catodului metalic poate creşte aproape la dublu, micşorîndu-se distanţa iniţială dintre electrozi.

În procesul de electroliză, la catod se separă sodiul, iar la anod se descarcă ionii oxidrili, cu degajare de oxigen şi formare de apă :

$$Na^+ + e \rightarrow Na;$$

$$2OH^- \rightarrow 1/2\ O_2 + H_2O + 2e.$$

Dacă sodiul descărcat la catod nu este separat imediat din electrolit, are loc o dizolvare în electrolit a sodiului, acesta avînd o solubilitate relativ mare în hidroxid de sodiu topit; această solubilitate creşte cu temperatura : astfel, la 480°C, 100 g NaOH dizolvă 25,3 g Na. O parte din sodiul dizolvat difuzează către zona anodică, unde reacţionează cu apa ce se găseşte aici : $Na + HOH = NaOH + 1/2H_2$, iar o altă parte se oxidează la suprafaţa electrolitului.

Pe măsură ce au loc reacţiile de mai sus, se dizolvă noi cantităţi de sodiu, pentru a menţine aceeaşi concentraţie în electrolit. Acest fenomen, care apare în electroliza hidroxidului de sodiu pentru obţinerea sodiului metalic, face ca randamentul de curent să nu poată depăşi teoretic 50%.

În cazul utilizării catodului de plumb topit, se împiedică dizolvarea sodiului în electrolit prin fixarea lui sub formă de aliaj plumb-sodiu. Acesta permite obţinerea unui randament de curent pînă la 70—80%, fără să fie nevoie de o menţinere riguroasă a temperaturii între anumite limite aşa cum se cere la electroliza hidroxidului de sodiu topit pentru obţinerea sodiului metalic.

Lucrări de laborator

Aceste lucrări au fost executate într-o celulă de fier tip creuzet, cu diametrul de 120 mm şi înălţimea de 50 mm. Pe fundul celulei de fier, se pun 700 g de plumb rafinat şi topit, deasupra căruia se toarnă 220 g NaOH topit şi deshidratat. În electrolit se introduce un anod de nichel. Contactul catodic se face chiar la celula de fier. Încercările s-au efectuat la tempratura de 350—370°C, variind densitatea de curent anodică şi catodică, concentraţia de sodiu în aliaj şi distanţa dintre anod şi catod. Nu s-a variat temperatura de lucru, deoarece se ştie că creşterea ei influenţează negativ asupra randamentului de curent, iar scăderea ei sub valoarea de mai sus antrenează pericolul solidificării electrolitului şi a plumbului catodic. Rezultatele obţinute sînt redate în diagramele 1, 2 şi 3.

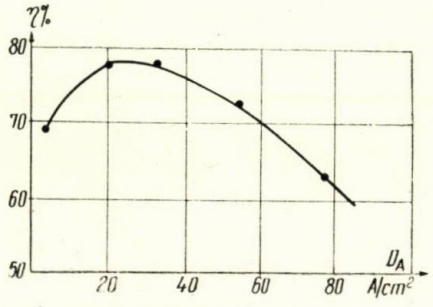


Fig. 1. Variaţia randamentului de curent în funcţie de densitatea de curent anodică (durata electrolizei = 1 oră, suprafaţa catodică = 104 cm², intensitatea = 60 A).

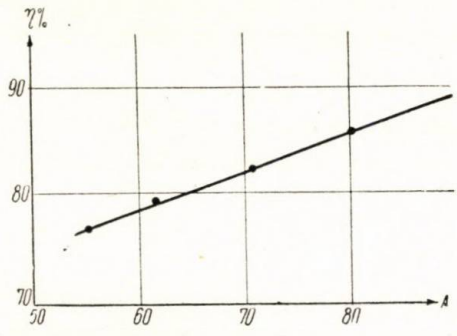


Fig. 2. Variaţia randamentului de curent în funcţie de intensitatea curentului (durata = 1 oră, suprafaţa anodică = 2,8 cm², suprafaţa catodică = 104 cm²).

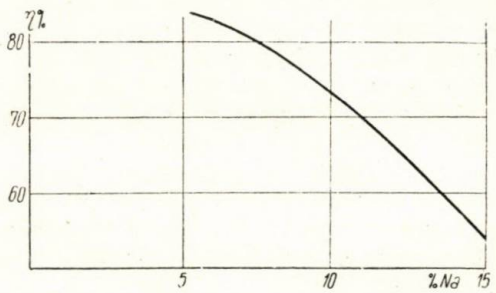


Fig. 3. Variaţia randamentului de curent în funcţie de concentraţia sodiului în aliajul catodic (S_k=104 cm², S_A=2,8 cm², intensitatea curentului = 80 A).

Distanţa anod-catod cu care s-au executat încercările a fost de 10 mm, pentru a evita pericolul

scurtcircuitului, datorită creşterii nivelului catodului în timpul electrolizei.

Din aceste încercări, s-au desprins următoarele observaţii şi concluzii :

1. În timpul electrolizei este necesară o agitare a aliajului format, deoarece acesta, avînd o greutate specifică mai mică decît aceea a plumbului, rămîne la suprafaţa plumbului, concentrîndu-se mereu în sodiu pînă ce acesta începe

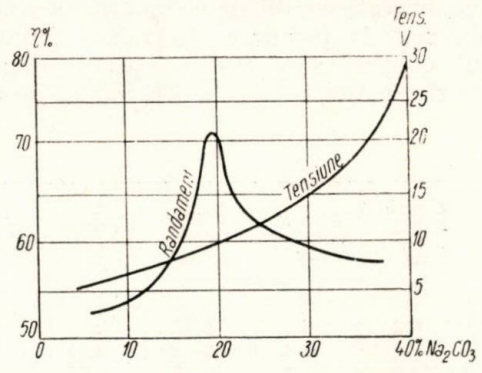


Fig. 4. Variaţia tensiunii şi a randamentului de curent, în funcţie de conţinutul de Na_2CO_3 în electrolit.

să difuzeze în electrolit către anod (de asemenea, temperatura lui de topire creşte în aşa fel, încît la o anumită concentraţie el se poate solidifica).

2. Pentru menţinerea electrolitului în stare topită fără încălzire exterioară, se impune atît o anumită densitate de curent, cît şi un anumit raport între densitatea de curent anodică şi cea catodică.

3. Mărirea densităţii de curent duce la mărirea randamentului de curent (fig. 2).

La densităţi de curent mai mari, electroliza a devenit practic imposibil de condus, din cauza gazelor prea abundente, care — degajîndu-se la anod — aruncă electrolitul din celulă.

4. Randamentul de curent scade cu creşterea concentraţiei sodiului în aliaj (fig. 3).

5. Tensiunea de lucru variază între 5—8 V, în funcţie de condiţiile electrolizei (nivelul electrolitului, agitare etc.).

În laborator, nu au putut fi determinate condiţiile de alimentare şi de evacuare cu plumb şi cu electrolit, consumurile specifice de hidroxid de sodiu şi de energie electrică şi nici influenţa impurităţilor ce se acumulează cu timpul în electrolit (în special Na_2CO_3) şi în plumb. De aceea, s-a impus experimentarea unui tip corespunzător de celulă, care să poată funcţiona continuu şi unde să se poată determina parametrii de mai sus. Aceasta s-a executat într-o celulă pilot de fier, de formă paralelipipedică cu dimensiunile 300 × 100 × 100 mm.

Celula are un sistem izolat electric pentru suspendarea a trei anozi de nichel, cu suprafaţa de circa 1 cm^2 fiecare. Ea mai este prevăzută cu un recipient, care permite adunarea aliajului pe măsura scurgerii lui din celulă. Din acest recipient, aliajul este scos periodic. Alimentarea celulei cu plumb se face în mod continuu, dintr-un vas în care plumbul se topeşte electric, în timp ce alimentarea cu hidroxid de sodiu se face discontinuu, pe măsură ce electrolitul se consumă în celulă, în procesul de electroliză.

Din cauza unor dificultăţi ce au apărut la evacuarea aliajului din celulă (pierderi de sodiu prin oxidare, corodarea sistemului de evacuare etc.), s-au adus unele modificări în construcţia celulei de electroliză, ajungîndu-se la forma ei definitivă reprezentată în fig. 5.

Nivelul plumbului este menţinut de pragul *a*, iar al hidroxidului de sodiu de ţeava de evacuare *b*. Aliajul curge peste pragul *a* în adîncitura *B*, în care se află o închidere hidraulică care împiedică scurgerea electrolitului prin ţeava *d* pentru evacuarea aliajului. În felul acesta, se realizează o evacuare continuă şi separată a aliajului şi a electrolitului carbonatat.

Cu celula astfel modificată s-au făcut o serie de electrolize pentru determinarea parametrilor tehnico-economici. Toate încercările au fost executate în vederea obţinerii unui aliaj cu 25% Na. Celula a funcţionat fără încălzire exterioară.

Influenţa conţinutului de Na_2CO_3 în electrolit asupra randamentului de curent şi asupra tensiunii de electroliză se vede în fig. 4.

Din fig. 4 rezultă că randamentul maxim se obţine la o concentraţie de circa 20% Na_2CO_3.

Acumularea de Na_2CO_3 în electrolit are loc în timpul funcţionării continue, datorită prezenţei lui în hidroxidul de sodiu tehnic proaspăt, cu care se alimentează celula. Analiza hidroxidului topit care s-a utilizat a arătat prezenţa a 4% Na_2CO_3, care se acumulează pe măsură ce NaOH se consumă prin electroliză. De asemenea, în cazul

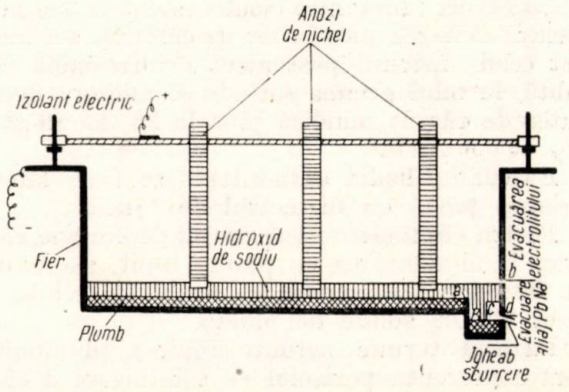


Fig.5.

cînd nu se iau măsuri de prevenire, există posibilitatea carbonatării parţiale a sodei caustice la operaţia de topire şi de deshidratare. Analize executate asupra electrolitului în cursul electrolizelor de lungă durată au arătat o concordanţă între cantitatea de Na_2CO_3 introdusă

în electrolitul proaspăt şi acumularea de Na_2CO_3 în celulă, pe măsură ce electroliza consumă din hidroxid. Aşadar, s-a putut calcula timpul necesar pentru ca electrolitul să fie înlocuit după ce a ajuns la concentraţia de 25—30% Na_2CO_3. Astfel, în cazul celulei utilizate, a fost necesară schimbarea electrolitului (circa 0,4 kg) la fiecare 1,2 kg Na produs, ceea ce corespunde calculului. Hidroxidul de sodiu parţial carbonatat, care se scoate din celulă, se poate utiliza ca atare sau poate fi dizolvat şi apoi caustificat.

Datele obţinute la electrolize continue cu această celulă sînt redate în tabela 1.

scoarţe cuproase la suprafaţa catodului, ceea ce impiedică bunul mers al electrolizei.

Ceilalţi parametri tehnico-economici, cum ar fi consumul specific de hidroxid de sodiu şi cel de energie electrică, sînt apropiaţi de cei obţinuţi în instalaţia pilot. Manipularea acestei celule poate fi executată de către un muncitor simplu, cu calificare medie, care poate deservi concomitent pînă la cinci celule de acest tip.

În ce priveşte condiţiile de securitate a muncii, s-a observat, la pornirea electrolizei (cînd electrolitul conţine sub 10% Na_2CO_3), degajarea de vapori caustici, ceea ce a determinat montarea

Tabela 1

Curent A	Durata ore	Electrolit în celulă kg	Aliaj obţinut kg	Analiza aliaj % Na	Sodiu obţinut g	Randament de curent %	Tensiune medie V	Consum de sodă caustică kg	Electrol. carbonatat kg	Consum $\frac{kg\,NaOH}{kg\,Na}$	Sodă caustică carbonatată kg/kg Na	Consum de energie kWh/kg Na
I. 150	27	0,4	55	4,05	2 220	63	7,3	6,2	6	2,78	2,7	13,3
II. 150	43,5	0,4	97,5	4,1	4 000	71,5	7,5	8	8,1	2	2,05	12,2
150	70,5		152,5	4,07	6 220	69	7,42	14,2	14,1	2,25	2,25	12,5

Din tabela 1 rezultă că consumul de NaOH depăşeşte puţin consumul teoretic, dacă se ţine seamă de faptul că soda caustică tehnică are un conţinut de 93—95% NaOH. Cantitate de sodă caustică carbonatată (conţinut 30% Na_2CO_3) este de circa 2,25 kg/kg Na în aliaj, iar consumul de energie electrică în jur de 12,5 kWh/kgNa.

Cu experienţa obţinută în această celulă, s-a proiectat şi construit o celulă de tip industrial pentru 1 500 A, pe principiul celulei pilot. Ea s-a montat la o uzină producătoare de aliaj de lagăre tip Bahn-Metall, putînd produce lunar circa 10 t de aliaj plumb-sodiu cu 5% Na. Pentru compactitatea celulei, lăţimea ei s-a făcut de 200 mm, montîndu-se două rînduri a 13 anozi fiecare; lungimea celulei este de 1 350 mm. Pentru evitarea pierderilor de căldură, s-a montat celula într-un postament de cărămidă izolantă, în felul acesta putîndu-se micşora densitatea de curent anodică pînă la 26 A/cm² şi la $D_K = 0{,}5$ A/cm².

Evacuarea sodei carbonatate se face lateral printr-o ţeavă cu diametrul de 4 mm.

Pentru eliminarea consumului de energie electrică la alimentarea cu plumb topit, s-a trecut la introducerea periodică, direct în celulă, a unor blocuri solide de plumb.

Bilanţul termic permite topirea plumbului, fără a prezenta pericolul de solidificare a electrolitului.

Alimentarea cu hidroxid de sodiu topit se face discontinuu, ca şi în instalaţia pilot. În privinţa calităţii plumbului utilizat, se cere ca el să fie pur, pentru a nu prezenta pericolul de segregare a impurităţilor, dat fiind că temperatura din celulă depăşeşte foarte puţin temperatura de topire a plumbului. Prezenţa cuprului în plumb, peste 0,01%, duce la formarea de deasupra celulei de electroliză a unei hote cu tiraj natural. Atît la celula pilot, cît şi la cea de tip industrial, nu s-au produs explozii sau alte accidente.

În cazul cînd electrolitul a depăşit concentraţia de 30% Na_2CO_3, conţinutul celulei se supraîncălzeşte, ajungînd la roşu în jurul anozilor; imediat ce se împrospătează electrolitul, fenomenul dispare şi electroliza reintră în normal. Manipulările de sodă caustică şi de metal topit trebuie făcute cu grijă, dat fiind pericolul de arsuri.

Concluzii

1. S-a studiat proiectul şi s-a construit o celulă metalică de electroliză cu funcţionare continuă, pentru fabricarea aliajului Pb-Na.

2. Se poate produce aliaj Pb-Na la orice concentraţie. S-a experimentat fabricarea aliajului cu 5% Na, în care consumul de energie este de 12,5 kWh/kg Na, cel de hidroxid de sodiu tehnic este de 2,25 kg/kg Na, iar cel de sodă caustică carbonatată este de 2,25 kg/kg Na.

3. Preţul de cost al sodiului obţinut pe această cale nu depăşeşte pe cel al sodiului din import, care este de circa 15 lei/kg Na.

Bibliografie

1. Bazilevski V. M. şi alţii. Vtoricnie ţvetnî metallei Moscova — Metalurghizdat, 1957.
2. Schechtman I., *Noua celulă electrolitică cu catod de plumb lichid pentru obţinerea sodiului*, Chemical Week, 1956, nr. 6, 86—88.
3. Baimakov I. V., Electroliz v metalurghii II, Leningrad — Metalurghizdat, 1944, p. 116—131.
4. Mantell C. L., Industrial Electrochemistry, New-York, p. 526—538.

ASUPRA DISOCIAȚIEI TERMICE A DOLOMITEI INDIGENE

Const. Gh. Macarovici și M. Băsceanu

Într-o notă anterioară [1], în legătură cu obținerea MgO din dolomita indigenă, s-a arătat că datele din literatură sînt contradictorii, pe lîngă alți factori, și în ce privește temperatura de calcinare a dolomitei înainte de a fi prelucrată pentru extragerea oxidului de magneziu. De aceea, ne-am gîndit să urmărim mai de aproape fenomenul de disociere termică a dolomitei indigene, în special a aceleia ce să găsește în regiunea Hunedoara. Totodată, ne-am propus să urmărim comparativ și disocierea termică a calcitei, a aragonitei și a magnezitei, singure și în amestec unele cu altele, sau cu adaosuri de unele săruri ($NaCl$, Na_2CO_3), pentru a verifica unele concluzii teoretice cunoscute asupra structurii chimice a dolomitei.

Urmărind bibliografia în legătură cu disocierea termică a carbonaților naturali de calciu, de magneziu și a dolomitei, se observă, și în această privință, o neconcordanță a cifrelor date de către diferiți cercetători.

De exemplu, începutul disocierii carbonatului de calciu [2—30] diferă între 360 și 725°C, iar temperatura de disociere variază între 812 și 930°C. Începutul disocierii magnezitei [20, 21, 22, 36] variază între 240 și 510°C, iar temperatura de disociere între 400 și 650°C. Tot așa, pentru dolomită [23, 35], începutul primei descompuneri, corespunzătoare $MgCO_3$ este dat între 400 și 700°C, iar pentru cea de-a doua descompunere, corespunzătoare $CaCO_3$, este cuprinsă între 875 și 980°C.

Aceste variații sînt explicate prin influența mai multor factori fizici și chimici. Astfel:

a) aparatura folosită [26, 28] pentru urmărirea mersului disocierii termice a carbonaților; precizia măsurării temperaturii și a presiunii [14], sau utilizarea diferitelor modele de termobalanță [10, 30] etc.;

b) viteza de încălzire [5, 6, 9, 28, 29]; dacă se încălzește la aceeași temperatură timp îndelungat și, în acest din urmă caz, dacă temperatura este joasă sau ridicată;

c) dacă încălzirea se face în vid sau la presiune atmosferică [23, 30, 32, 35]; dacă se încălzește în curent de aer, de CO_2 [30, 33, 35], de alte gaze inerte (N_2, Ar); concentrația CO_2 deasupra probei, prezența vaporilor de apă [7, 18, 19, 20] etc.;

d) natura mineralului cercetat [3, 22], cristale mai mari sau mai mici [14, 18, 32]; o structură mai compactă [32] sau mai puțin compactă [17, 38]; mărimea suprafeței granulelor în cazul cînd intervine un fenomen de difuzie [2, 8, 11, 14, 15, 17, 21]; natura componenților străini în proba cercetată [39] etc.;

e) temperatura de disociere depinde de natura și de proporția adaosurilor străine [37—47]; diferite săruri cristalizate, care determină, fie formarea unei soluții solide [38] care se topește la o temperatură mai joasă, fie evaporarea unor impurități naturale; adaosul poate determina un fenomen de contact [39, 42], modificînd suprafața carbonat/adaos [43], sau masa produsului devine mai poroasă; influența adaosului depinde însă și de natura carbonaților naturali studiați [45].

Ținînd seamă de datele din literatură erzumate mai sus, pentru a se putea face o comparație și a se trage concluzii mai cuprinzătoare, s-au studiat următoarele disocieri termice:

1) $CaCO_3$ precipitat, aragonită, calcită și magnezită;

2) amestec de magnezită cu 5% NaCl sau Na_2CO_3; amestec de calcită cu 5% NaCl sau Na_2CO_3;

3) amestec de magnezită și calcită (1:1) și separat cu adaos de 5% NaCl sau Na_2CO_3, în comparație cu dolomita de Hunedoara.

4) dolomită de Hunedoara cu adaosuri de 2% sau de 5% NaCl și separat cu 2% sau 5% Na_2CO_3.

Pentru urmărirea fenomenului de disociere termică, s-a folosit un aparat construit în atelierele facultății, după modelul dat de către cercetătorii E. Cremer și F. Gott [48]. În condițiile de lucru cu acest aparat, inițial disocierea termică are loc în vid, apoi în prezența CO_2 degajat, astfel încît nu se ajunge la o descompunere totală a carbonaților, ci la o stare de echilibru.

Rezultatele obținute sînt înscrise în tabelele 1—4, după care s-au trasat curbele corespunzătoare.

1. În tabela 1, sînt înscrise datele cifrice, iar în fig. 1 sînt reprezentate curbele de disociere termică (presiune: temperatură) ale $CaCO_3$ precipitat și probe naturale de aragonită, calcită și magnezită.

Disocierea acestor carbonați începe în jurul temperaturii de 400°C, dar degajarea puternică de CO_2 are loc între limite de temperatură diferite pentru cei patru carbonați. Astfel: $CaCO_3$ precipitat se descompune puternic între 750 și 850°C și ajunge la starea de echilibru la aproximativ 900°C. Aragonita se descompune puternic între aceleași limite de temperatură (750—850°C) și ajunge la echilibru între 900 și 920°C. Calcita prezintă limitele de descompunere puternică între 750 și 900°C, ajungînd la echilibru între 900 și 920°C.

Prin urmare, carbonații de calciu studiați prezintă o deosebire în funcție de natura lor.

În aceleaşi condiţii de lucru, magnezita naturală se descompune puternic între 550 şi 650°C şi ajunge la starea de echilibru la aproximativ 720°C.

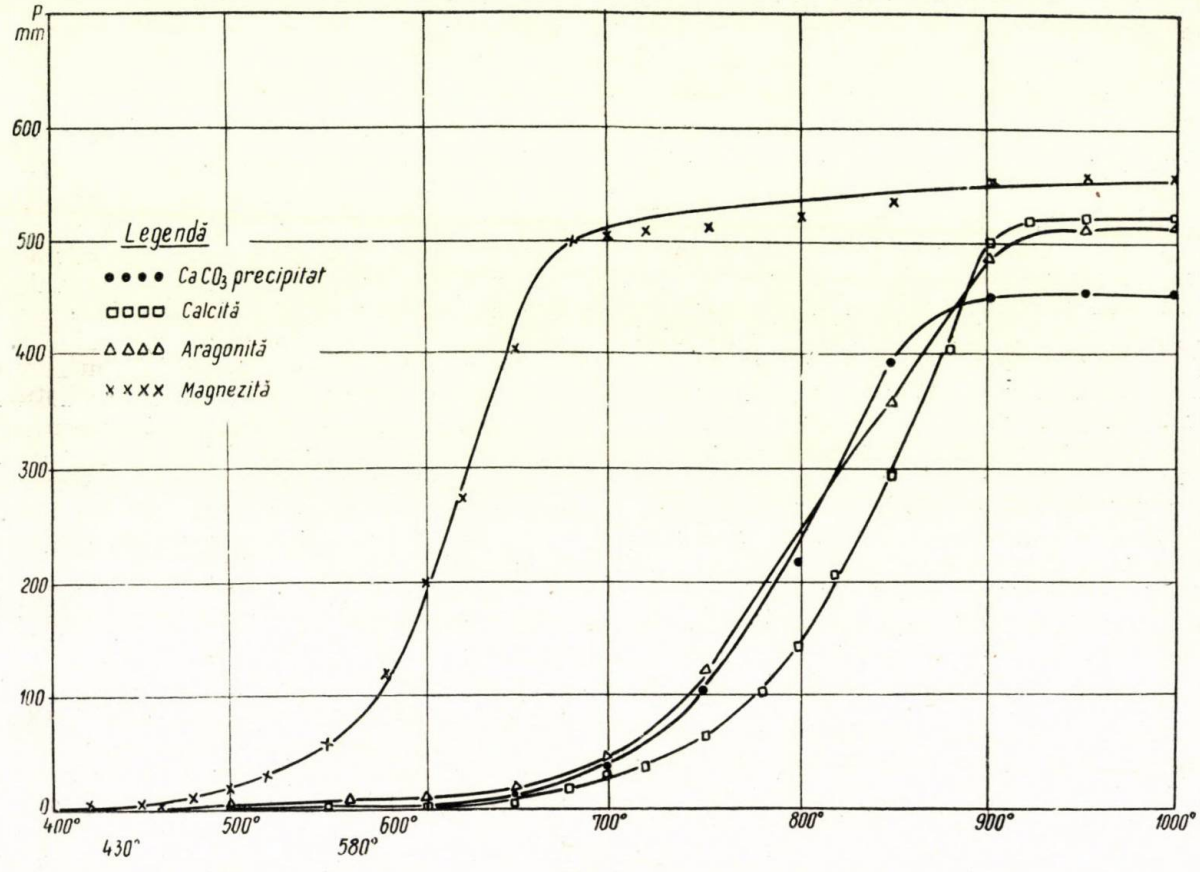


Fig. 1

Tabela 1

Temperatura °C	Presiunea în mm col. Hg			
	$CaCO_3$ precipitat	Calcită	Aragonită	Magnezită
20	0	0	0	0
400	—	—	—	1,2
420	—	—	—	1,5
450	—	0,9	—	2,3
460	—	—	2,1	—
480	—	—	—	10,1
500	—	1,2	4,6	18,8
520	—	—	—	27,5
550	—	1,4	—	58,0
560	—	—	8,1	—
580	—	—	—	118,0
600	1,5	1,6	10,3	196,5
620	—	—	—	271,0
650	14,5	8,6	18,7	403,0
680	—	20,0	—	493,5
700	36,8	29,7	34,0	501,6
720	—	38,2	—	506,0
750	104,4	64,5	122,1	509,0
780	—	104,4	—	—
800	217,3	142,5	197,6	520,0
820	—	205,7	—	—
850	389,7	294,0	357,0	532,0
880	—	403,5	—	—
900	450,2	494,5	482,0	547,5
920	—	515,0	—	—
950	451,4	516,5	508,3	550,5
1 000	451,9	517,0	510,8	552,0

2. În fig. 2 sînt reprezentate curbele de disociere termică (presiune: temperatură) după datele cifrice înscrise în tabela 2, pentru calcită, magnezită şi amestecurile lor separate cu cîte 5% NaCl sau 5% Na_2CO_3.

Asupra disocierii termice a calcitei, aceste adaosuri au o influenţă redusă. NaCl grăbeşte puţin disocierea în intervalul de disociere puternică. Influenţa Na_2CO_3 este şi mai neînsemnată şi se manifestă la începutul disocierii, apoi curbele se suprapun. Starea de echilibru se atinge la presiuni mai joase decît atunci cînd calcita este neamestecată. Acest aspect se poate urmări în tabela 2.

În cazul magnezitei, adaosul de NaCl favorizează disocierea în mod accentuat, deplasînd limitele de temperatură la care are loc disocierea puternică, între 500 şi 600°C, în loc de 550 şi 650°C. Acţiunea Na_2CO_3 este mult mai mică, curbele aproape se suprapun.

Aceste rezultate confirmă concluziile altor cercetători, cum sînt B. Srebrov [42, 43] sau Balarev şi Lukova [49], care explică această influenţă printr-un fenomen de contact, carbon/adaos. Pe de altă parte, Tökiti Noda [44] arată că nu s-a putut stabili o influenţă a NaCl asupra pietrei de var, deşi în

altă lucrare [41] menţionează, tot pentru piatra de var, că NaCl adăugată provoacă o evaporare a impurităţilor, iar acţiunea variază după natura substanţei adăugate [40]. În literatura cercetată, nu s-au găsit lucrări despre influenţa substanţelor adăugate asupra disocierii magnezitei.

În tabela 3 şi fig. 3 sînt redate rezultatele obţinute prin urmărirea disocierii termice a

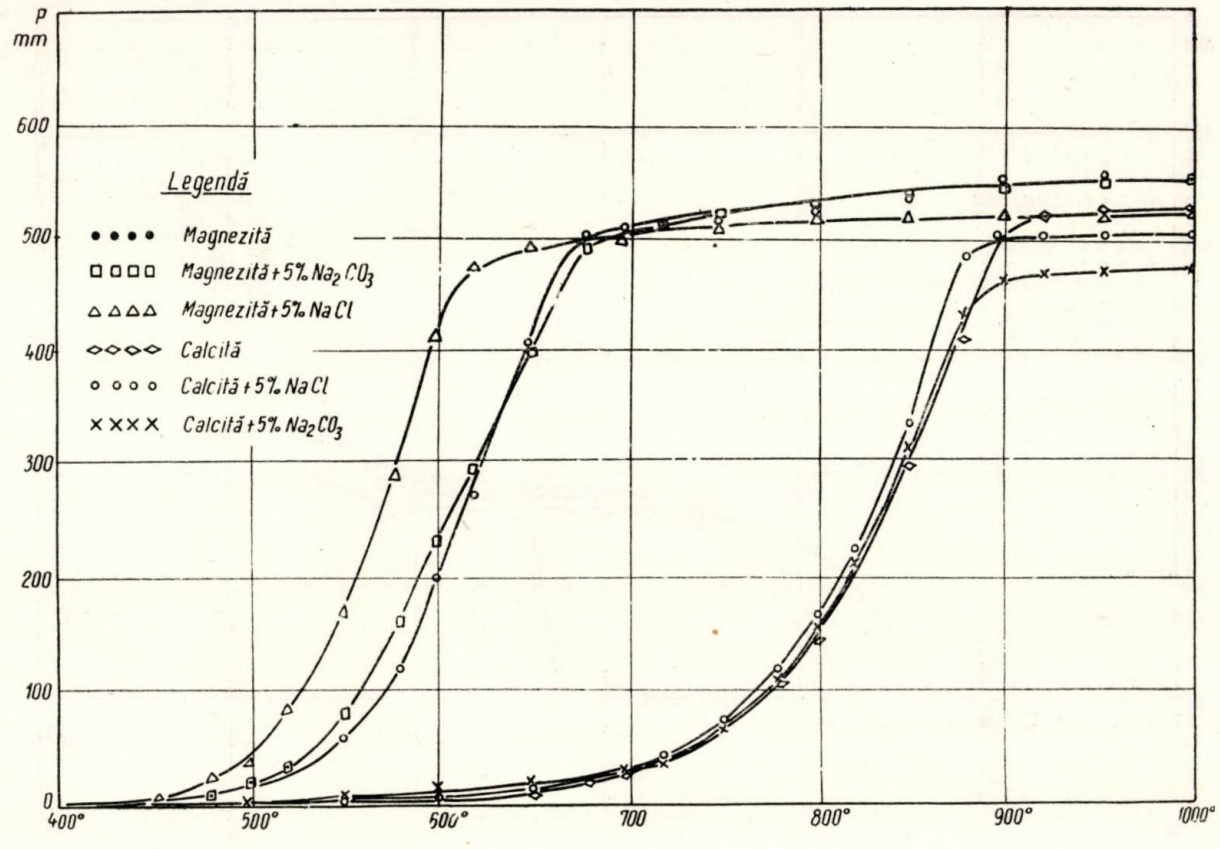


Fig. 2

Tabela 2

Temperatura °C	Presiunea în mm col. Hg					
	Magnezită	Magnezită +5% NaCl	Magnezită +5% Na_2CO_3	Calcită	Calcită +5% NaCl	Calcită +5% Na_2CO_3
400	1,2	—	—	—	—	—
420	1,5	1,5	1,2	—	—	—
450	2,3	3,3	3,2	0,9	1,2	0,8
480	10,1	23,4	8,0	—	—	—
500	18,8	38,3	18,5	1,2	1,8	1,1
520	27,5	84,0	32,7	—	—	—
550	58,0	169,0	79,5	1,4	2,3	9,6
580	118,0	290,0	161,0	—	—	—
600	196,0	408,0	231,0	1,6	4,0	15,2
620	271,0	467,0	292,5	—	—	—
650	403,0	485,0	394,5	8,6	11,5	17,5
680	493,5	491,0	485,6	20,0	—	—
700	501,6	493,0	498,0	29,7	25,3	26,8
720	506,0	—	504,5	38,2	39,8	36,0
750	509,0	502,0	514,4	64,5	72,0	64,0
780	—	—	—	104,4	116,0	107,0
800	520,0	508,0	522,6	142,5	163,0	152,5
820	—	—	—	205,6	220,0	208,6
850	532,0	510,5	532,4	294,0	328,0	310,0
880	—	—	—	403,5	477,0	424,0
900	547,5	511,5	540,4	494,5	494,0	455,0
920	—	—	—	515,5	495,0	460,5
950	550,5	512,7	545,4	516,5	495,7	464,0
1 000	552,0	514,4	548,5	517,0	496,0	467,0

dolomitei şi a unei amestec echimolecular de magnezită şi calcită, cum şi influenţa adaosurilor de 5% NaCl sau Na_2CO_3 asupra descompunerii acestui amestec.

Comparînd curbele presiune-temperatură ale dolomitei şi ale amestecului de magnezită-calcită, se constată o diferenţă netă în aspectul lor. Curba amestecului arată că fiecare component se comportă independent, ca şi cum ar fi singur. Disocierea puternică a magnezitei are loc între 550 şi 650°C, iar disocierea puternică a calcitei, între 800 şi 900°C. Pe curbă se înscrie un palier lung, aproape orizontal, de la 650 la 800°C, între ramurile de descompunere ale celor doi carbonaţi.

Curba dolomitei prezintă, de asemenea, două ramuri. Începutul disocierii dolomitei se manifestă la circa 450°C, cînd presiunea înregistrată este de numai 0,4 mm. Presiunea creşte foarte încet pînă aproape de 700°C, iar între 700 şi 750°C, deci într-un interval de temperatură mai scurt şi deplasat spre temperaturile înalte, are loc descompunerea puternică a $MgCO_3$ din dolomită. Urmează un palier mult mai accentuat orizontal, dar mai scurt, între 750 şi 800°C, iar descompunerea puternică a $CaCO_3$ din dolomită

se petrece între 850 și 920°C după cum rezultă din tabela 3.

Această comportare diferită a dolomitei față de amestecul mecanic al celor doi componenți este o dovadă clară că structura chimică a dolomitei este diferită de aceea a unui amestec izomorf. Dolomita este considerată ca sare dublă $MgCO_3 \cdot CaCO_3$. Sărurile duble în stare solidă avînd o structură de complex, considerăm că este mai just să se scrie $Mg(CO_3)_2Ca$, socotind Mg ca atom central, deoarece Mg formează mult mai ușor decît calciul combinații complexe.

Prin încălzire pînă aproape de 700°C, rețeaua sa cristalină se modifică. Cei doi carbonați se separă, dar această separare se face la o temperatură mult mai ridicată decît temperatura de disociere a magnezitei luate separat și, de aceea, în cazul dolomitei are loc o descompunere cu aspect exploziv, într-un interval îngust de temperatură, 720—740°C, așa cum se observă pe curbă. În domeniul acestor temperaturi, au loc reacțiile ireversibile :

$$Mg(CO_3)_2Ca \rightarrow MgCO_3 + CaCO_3 \rightarrow CaCO_3 + MgO + CO_2.$$

Între 850 și 920°C, are loc disocierea reversibilă a $CaCO_3$ rămas liber, conform reacției cunoscute :

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2.$$

Faptul că dolomita se disociază în doi timpi a fost observat de mulți autori [23, 24] .... [34, 35], dar limitele de temperatură între care au loc aceste descompuneri variază de la autor la autor. De exemplu, în 1913, O. Kallan-

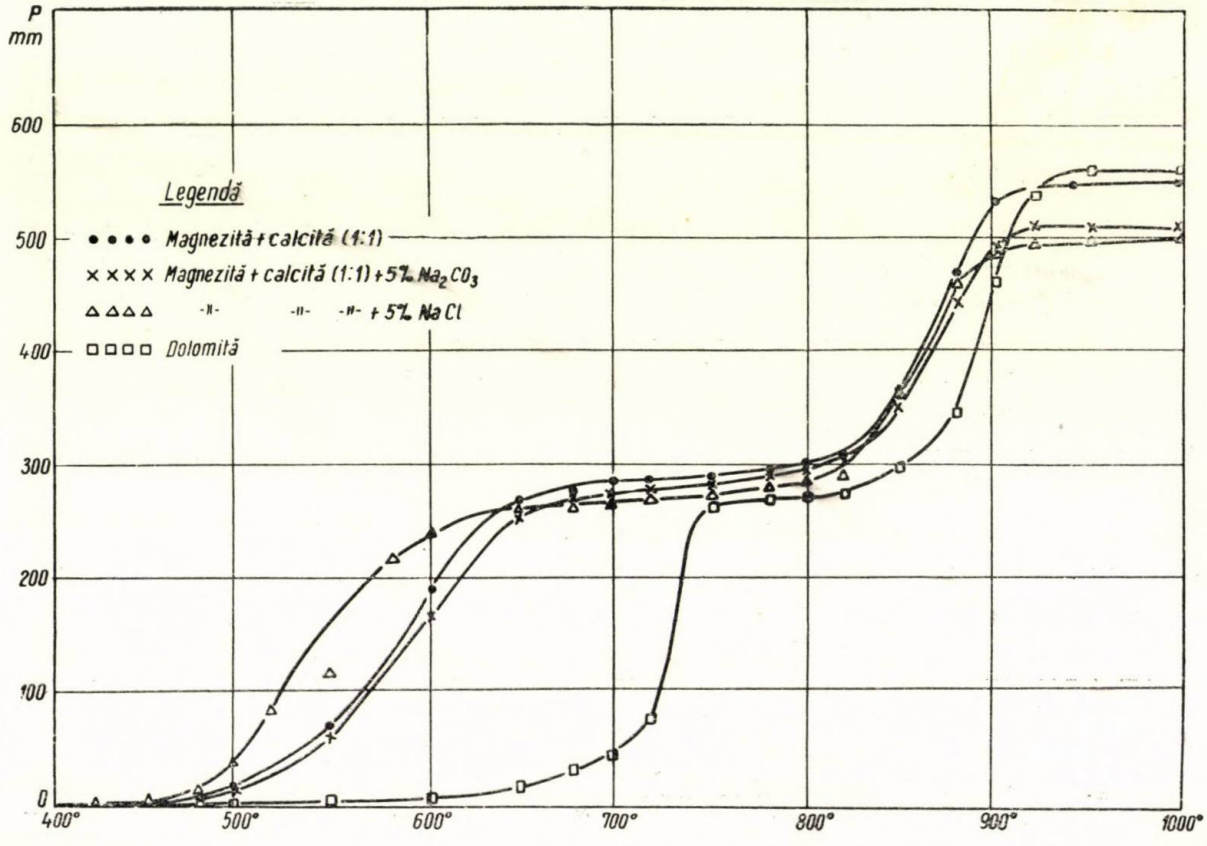


Fig. 3

Tabela 3

Temperatura °C	Presiunea în mm col. Hg			
	Magnezită + Calcită (1 : 1)	Magnezită + Calcită (1 : 1) +5% NaCl	Magnezită + Calcită (1 : 1) +5% Na_2CO_3	Dolomită
420	0,5	1,2	1,3	—
450	2,6	3,3	3,6	0,4
480	7,3	13,2	8,2	0,9
500	17,2	38,5	13,9	2,6
520	—	67,6	—	—
550	69,8	116,1	57,5	4,8
580	—	216,5	—	—
600	188,5	237,3	164,3	9,4
650	269,8	258,0	252,5	17,0
680	276,2	262,5	265,0	32,5
700	282,0	265,2	272,9	45,3
720	284,6	268,0	277,4	76,8
750	289,4	273,3	281,7	260,7
780	295,7	279,0	288,5	267,7
800	301,7	284,2	293,0	269,3
820	305,3	289,6	304,0	272,4
850	362,0	359,0	348,0	297,0
880	464,0	455,0	441,0	373,8
900	527,0	485,0	488,0	457,6
920	538,0	389,3	504,0	536,5
950	541,5	491,5	504,0	552,5
1 000	543,5	496,0	506,3	553,0

ner [24] considera că dolomita se descompune în $MgCO_3$ și $CaCO_3$ la 500°C, cînd începe și descompunerea $MgCO_3$. Această descompunere a $MgCO_3$ atinge viteza maximă și bruscă la 710 dolomitei este stabil pînă la 770°C, iar spre 780° suferă prima disociere și spre 900° C pe cea de-a doua.

P. V. Geld și O. A. Jessin în 1949 [34]

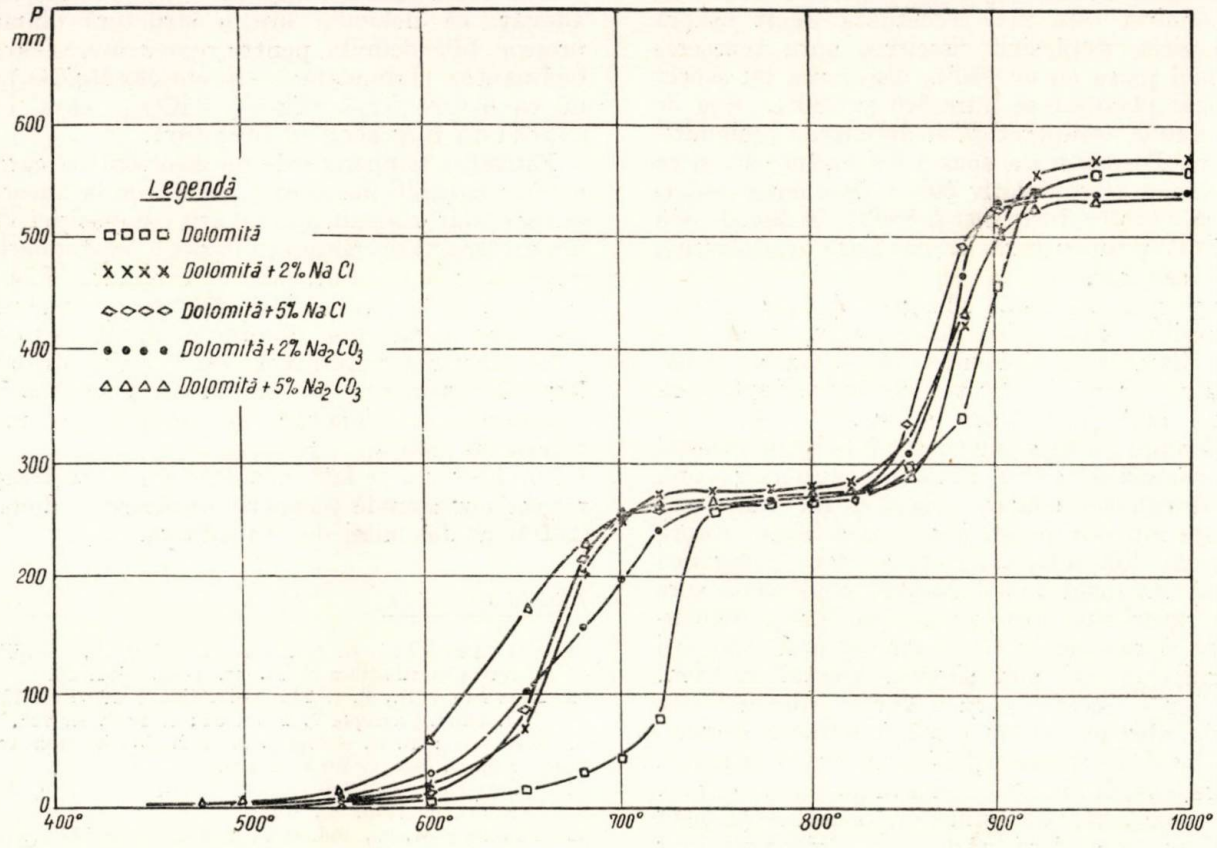


Fig. 4

—730°C, iar $CaCO_3$ rămas se descompune mai intens la 875°C; punctul de descompunere maximă este între 900 și 915°C.

Ivan Schwob [50] arată că edificiul ajung la concluzia că reacțiile au loc astfel: la 730°C prima descompunere:

$$MgCa(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \cdot MgO + CO_2,$$

iar la 910°C, cea de-a doua descompunere:

$$CaCO_3 \cdot MgO \rightarrow CaO + MgO + CO_2.$$

Tabela 4

Temperatura °C	Presiunea în mm col. Hg				
	Dolomită	Dolomită +2% NaCl	Dolomită +5% NaCl	Dolomită +2% Na_2CO_3	Dolomită +5% Na_2CO_3
450	0,4	0,5	1,2	0,8	1,2
480	0,9	2,1	2,0	1,2	3,2
500	2,6	3,8	2,2	2,5	4,6
550	4,8	7,7	4,8	9,3	13,9
600	9,4	19,7	12,2	29,8	59,0
650	17,0	69,0	84,0	100,7	176,2
680	32,5	205,0	215,2	158,6	229,5
700	45,3	258,5	249,0	201,0	254,9
720	76,8	274,0	260,0	243,5	266,0
750	260,7	276,0	264,0	246,2	269,8
780	267,7	278,2	266,4	269,3	273,4
800	269,3	281,0	268,5	273,8	275,3
820	272,4	284,0	271,1	275,5	276,4
850	297,0	328,0	336,0	308,0	291,6
880	373,8	423,6	490,0	468,0	429,4
900	457,6	209,0	520,0	527,2	500,7
920	536,5	552,0	229,6	—	523,8
950	552,5	563,2	531,1	534,6	528,6
1 000	553,0	565,0	533,8	536,5	535,1

Aceste diferențe de temperatură, de la autor la autor, se datoresc metodei, aparaturii și naturii materialului studiat. În funcție de originea ei, dolomita variază în compoziție și structură (macro sau microcristalină), mai compactă sau mai puțin compactă.

Dacă ne referim la acțiunea adaosurilor de NaCl sau Na_2CO_3 asupra disocierii amestecului de magnezită și calcită (1 : 1), se observă o comportare asemănătoare aceleia ce s-a observat cînd s-a lucrat cu magnezită și calcită izolate.

În tabela 4 și fig. 4, sînt redate rezultatele obținute prin urmărirea disocierii termice a amestecurilor de dolomită și adaosuri de NaCl sau Na_2CO_3 în proporții diferite (2% și 5%), în comparație cu mersul disocierii dolomitei, luată separat.

Acţiunea adaosurilor asupra disocierii termice a dolomitei este diferită de aceea asupra magnezitei şi calcitei luate separat, sau a amestecului mecanic al acestor doi carbonaţi naturali.

Acţiunea NaCl 5% asupra primei disocieri a dolomitei este mai accentuată decît asupra magnezitei, deplasînd disocierea spre temperaturi mai joase cu 60—80°C, disocierea cu aspect exploziv plasîndu-se între 640 şi 680°C, faţă de 720—740°C, temperatura de disociere a dolomitei singure. Disocierea a doua a dolomitei este şi ea grăbită cu aproximativ 30°C ; disocierea puternică se petrece între 850 şi 880°C, în loc de 880 şi 920°C temperatura de disociere a dolomitei luată separat.

Proporţia de NaCl adăugată (2% sau 5%) are acţiune mai diferenţiată asupra celei de-a doua disocieri a dolomitei, aşa cum se poate vedea pe figură. Cantitatea mai mare deplasează şi mai mult curba spre stînga.

Diferenţa netă se manifestă însă prin adaosul de carbonat de sodiu. Dacă în cazul magnezitei sau al calcitei singure, Na_2CO_3 nu manifestă aproape nici o influenţă (fig. 2), în schimb, asupra disocierii dolomitei influenţa sa este categorică (fig. 4). Adaosul de 5% Na_2CO_3 deplasează spre temperaturi mai joase prima disociere a dolomitei, cu aproximativ 100°, la începutul disocierii puternice şi 60°, spre sfîrşitul acestei disocieri. Înfăţişarea acestei părţi a curbei nu mai este aşa de abruptă ca în cazul dolomitei singure.

Adaosul de numai 2% Na_2CO_3 are o influenţă mai redusă, îndulcind şi mai mult panta curbei.

Se constată, de asemenea, o influenţă netă şi asupra disocierii a doua a dolomitei, dar mult mai redusă, totuşi înscriind o descompunere bruscă (fig. 4) (ramura a doua a curbelor). Aici s-ar părea că proporţia mai mică de Na_2CO_3 are o influenţă mai accentuată (fig. 4), fapt greu de interpretat.

Datorită influenţei adaosurilor asupra disocierii dolomitei, palierul orizontal dintre cele două ramuri ale curbei este mult alungit, dar nu în aceeaşi măsură ca în cazul amestecului mecanic de magnezită şi calcită (să se compare fig. 3 cu fig. 4).

Din aceste comportări diferite, se trage aceeaşi concluzie că dolomita are o structură chimică proprie, bine definită, net diferită de aceea a unui simplu amestec între cei doi componenţi, $MgCO_3$ şi $CaCO_3$.

Concluzii

S-a studiat disocierea termică a dolomitei indigene, dolomita de Hunedoara.

Concomitent, pentru a verifica unele concluzii teoretice asupra structurii chimice a dolomitei, s-a făcut un studiu comparativ asupra descompunerii termice a $CaCO_3$ sintetic, a aragonitei, a calcitei, a magnezitei şi a dolomitei, pe de o parte, iar pe de altă parte a magnezitei, a calcitei şi a dolomitei cu adaosuri de NaCl sau de Na_2CO_3 cum şi a amestecurilor de magnezită şi calcită (1 : 1), fără sau cu adaos de NaCl sau Na_2CO_3.

Studiul făcut în felul acesta nu s-a găsit în literatura avută la îndemînă.

Din acest studiu comparativ se verifică, într-adevăr, că dolomita are o structură chimică proprie, bine definită, pentru reprezentarea căreia înclinăm să o formulăm ca un complex $Mg(CO_3)_2Ca$ nu ca o sare dublă ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), cum este exprimată în general în literatură.

Faptul că temperaturile de disociere ale carbonaţilor naturali menţionaţi diferă de la autor la autor se datoreşte, în special atît compoziţiei chimice şi structurii cristaline diferite a acestor carbonaţi naturali, cît şi metodei de cercetare. Pentru aceste motive, nu a fost de prisos urmărirea disocierii termice a dolomitei de Hunedoara.

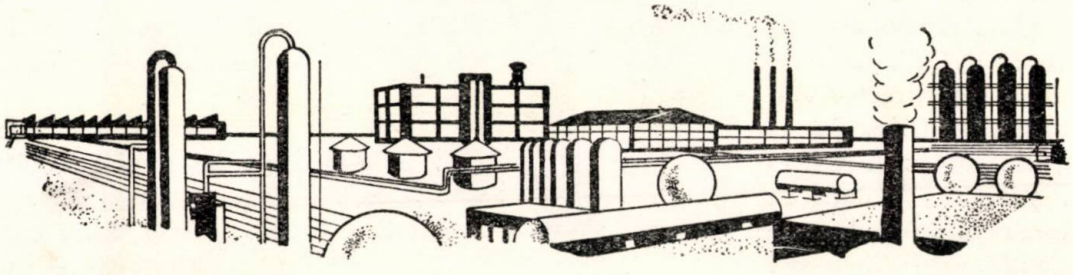
În lucrarea anterioară [1] asupra obţinerii MgO din dolomită, s-a recomandat, pe bază de experienţă, ca dolomita să fie calcinată la temperatura de 850°C.

Din lucrarea de faţă, rezultă că această temperatură corespunde începerii disocierii a doua a $CaCO_3$ a dolomitei de Hunedoara.

Bibliografie

1. Macarovici C. Gh. şi Lauby E., Studii şi cercetări ştiinţifice t. II, nr. 1—2, 1951, 60.
2. Zavriev D., C. r. 145, 1907, 428; c. 1907, II, 1219; J. chim. physique 7, 1909, 31; c. 1909, I., 728.
3. Sosman R. B. şi colab., J. of the Washington Acad. Sci., 5, 563; c. 1916, I. 203.
4. Samilov J., Bull. Acad. St. Petersburg, 6, 1915, 1759; c. 1915, I., 1693.
5. Gilkey W. A., Ind. and Eng. Chem., 18, 727; c. 1926, II, 1323.
6. Hüttig G. F. şi Lewinter M., Z. angew. Chem., 41, 1034; c. 1928, II. 2499.
7. Fleissner H. şi Schwarz-Bergkampf E., C. 1929, I. 1316.
8. Slomin Ch., Z. Elektrochem., 36, 1930, 439; C. 1950, II, 2478.
9. Whiting G. H. şi Turner W. E. S., J. Soc. Glass. Technol., 14, 1930, 403; C. 1931, I, 2917.
10. Mototaro Matrui şi Katashi Bitó, J. Soc. Chem. Ind. Japan Suppl. 34, 145, B; C. 1931, II, 375; idem 34 154. B.; 155 B; 157 B; C. 1933. II. 3083.
11. Furnas C. C., Ind. and Eng. Chem. 23, 1931, 554; C. 1931. II. 1179.
12. Katashi Bitó şi colab., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 35, 1932, 191 B; 195 B; C. 1932, II, 1266.
13. Pulfrich M., Tonind. Ztg. 56, 1932, 608; C. 1932. II. 1819.
14. Bretsznajder S., Roczniki Chem., 12, 1932, 799; C. 1933, I. 892.
15. Zawadzki J. şi Bretsznajder S., C. 1933. I. 2637.
16. Hackspill L., C. r. 203, 1936, 1261; C. 1937. I. 2341.
17. Hüttig G. F. şi Kappel H., Angew. Chem., 53, 1940, 57; C. 1940. I. 3065.
18. Arvid-Hedvall J., Z. f. anorg. Chem., 98, 1916, 47; C. 1917 I. 366.
19. Tagnon O., E.P. 380868, 1931; C. 1933. I. 282.
20. Marc R. şi Simek A., Z. f. anorg. Chem. 82, p. 17; C. 1913. II. 484.
21. Centnerszwer M. şi Bruzs B., Z. f. physik. Chem. 115, 365; C. 1925, II, 512.
22. Hüttig G. F. şi Nestler W., B. 67, 1934, 1378; C. 1934, II, 3214.

23. Grünberg K., Z. f. anorg. Chem., 80, 337; C. 1913, I, 2093.
24. Kallanner O., Chem. Ztg, 37, 1917; C. 1913, II, 2029.
25. Mitchell A. E., J. chem. Soc. London, 123, 1055; C. 1923, III, 1387.
26. Garnett C. S., Mineral. Magazin 20, 1923, 54; C. 1924, I, 1907.
27. Bäckström H.L. J., J. chem Soc. London, 125, 430; C. 1924, I, 2236.
28. Hedvall J. A., C. 1926, I, 810.
29. Garnett C. S., Mineral Magazin, 21, 21—24; C. 1926, I, 3593.
30. Heickichi Saito, C. 1927, II, 1457.
31. Donath Ed., Chem. Ztg. 52, 1928, 885; C. 1929, I, 217.
32. Potapenko S. V., J. prikladnoi himii, 5, 1932, 693; C. 1933. I, 3270.
33. Conley J. E., C. 1939, II, 2134.
34. Geld P. V. şi Jessin O. A., J. prikladnoi himii, 22, 1949, 240; C. 1950, I. 262.
35. Noll W., Angew. Chem. 62, 1950, 567; C. 1951, I, 3468.
36. Centnerszwer M. şi Bruzs, Z. f. physik. Chem. 114, 1924, 237; C. 1925, I, 1392.
37. Lebeau P. C. r., 138, 1496; C. 1904, II, 293.
38. Le Chatelier H., C. r. 149, 250; C. 1909, II, 1831.
39. Samoilov J. V., Bull. de l'Ac. des Sci. Petersburg 1914, 1385; C. 1924, I. 2576.
40. Tôkichi Noda şi Ei-ichi Neda, C. 1933, II, 2574.
41. Tôkiti Nota, C. 1936, I, 1481.
42. Srebrov B., Kolloid. Z., 71, 1935, 293; C. 1936, I, 3107.
43. Srebrov B., Kolloid. Z. 76, 1936, 149; C. 1937, II, 2324.
44. Tôkiti Noda şi Nobura Morisima, J. Soc. chem. Ind. Japan, 40, 1937, 313 B.; C. 1938, I, 3375.
45. Budnikov P. P. şi Bobrovnik D. P., J. prikladnoi himii, 11, 1938, 1151; C. 1939, I. 4582.
46. Ivanova V. P. şi Tatarski V. B., Doklad Acad. Nauk S.S.S.R., 73, 1950, 341; C. 1951, I, 1427.
47. Tormod Forland, J. physik. Chem., 59, 1955, 152; C. 1955, p. 9735.
48. Cremer E. şi Gott F., Radex-Rundschau, 1949, p. 257.
49. Balarev şi Iukova, Kolloid-Ztschr. 52, 1950, 222; C. 1930, II, 2357.
50. Schwob Ivan, C. r. 324, 1947, 47.



INGINER ULISSE CORINA

A încetat din viaţă ing. Ulisse Corina, conferenţiar la Facultatea de Chimie a Institutului Politehnic Bucureşti, director tehnic al Institutului de Proiectări IPROCHIM, membru al Comitetului Secţiei de Chimie A.S.I.T. şi unul dintre cei mai preţuiţi colaboratori ai revistei noastre.

O boală nemiloasă l-a răpit din mijlocul nostru la vîrsta de numai 48 de ani, în momentul în care vasta sa experienţă de uzină, îmbinată cu o pregătire ştiinţifică de înaltă valoare, era chemată să dea industriei noastre chimice contribuţii din ce în ce mai valoroase.

Viaţa şi activitatea valorosului decedat se confundă aproape cu industria azotului din ţara noastră. Inginer şi apoi director la „NITRAMONIA", director tehnic în Minister, director tehnic la IPROCHIM, Ulisse Corina a crescut, din punct de vedere tehnic şi ştiinţific, o dată cu cele două mari întreprinderi ale noastre : Combinatul Chimic nr.1 şi Combinatul Chimic „I. V. Stalin". Multe dintre instalaţiile acestor două mari întreprinderi socialiste poartă amprenta spiritului său creator, a cunoştinţelor sale profunde, a înaltei sale capacităţi tehnice.

U. Corina este acela care, în fruntea unui colectiv de ingineri şi tehnicieni a proiectat şi a urmărit executarea noilor fabrici de amoniac şi acid azotic, de la Combinatul Chimic nr. 1, la o capacitate de zece ori mai mare decît a celor existente, soluţiile tehnice permiţînd ca cea mai mare parte a instalaţiilor să poată fi executate în ţară.

U. Corina este acela care a conceput şi realizat, pentru industria noastră de azot, o instalaţie pentru fabricarea sulfatului de amoniu, o instalaţie pentru fabricarea hexametilentetraminei (urotropină) cum şi o instalaţie pentru fabricarea directă a nitritului de sodiu, prin cuplarea cu fabrica de acid azotic. Procedeul lui U. Corina se deosebeşte total de procedeele clasice prin care se obţine un amestec de nitrit-nitrat, care trebuie apoi separat.

U. Corina este autorul unei instalaţii pentru recuperarea deşeului de CO_2 de la fabricarea amoniacului, în scopul obţinerii carbonatului de amoniu.

Lucrările de cercetare ştiinţifică ale ing. U. Corina au fost strict legate de îmbunătăţirea continuă a proceselor tehnologice din industria azotului. El este iniţiatorul îmbunătăţirii parametrilor la fabricarea amoniacului, reuşind să dubleze indicii de utilizare ai instalaţiei de cracare a gazului metan, indici care, în acel moment, constituiau o performanţă mondială.

U. Corina este, de asemenea, autorul unui procedeu de preparare industrială a azotatului de potasiu din minereuri, cloruri, sulfaţi etc. — sau din alte minereuri sau săruri mixte cu conţinut bogat de sodiu sau de potasiu, cum şi al unui procedeu pentru prepararea industrială a clorurii de amoniu, plecînd de la clorura de sodiu şi folosind gazele deşeuri de la fabricarea amoniacului.

Ing. U. Corina a studiat în laborator, a conceput şi realizat instalaţia pilot pentru fabricarea nitrofosului, îngrăşămînt cu bază de azot şi fosfor. În momentul decesului, el lucra la proiectul unei instalaţii de mare capacitate.

Industria îngrăşămintelor din R. P. R. datorează ing. conf. U. Corina obţinerea nitratului de amoniu neaglomerabil, prin utilizarea unor coloranţi sulfonaţi în cantităţi extrem de mici (0,005—0,03 %). Aceştia modifică forma cristalină a azotatului de amoniu recristalizat, împiedicînd — prin aceasta — aglomerarea. Procedeul a fost adoptat, în cadrul colaborării economice, de către toate ţările de democraţie populară.

Preocupat permanent de o utilizare cît mai rațională a îngrășămintelor cu azot, ing. U. Corina este acela care studiază aplicarea directă a amoniacului lichid ca îngrășămînt, construind — totodată — și utilajele respective,care au fost experimentate cu succes pe loturile experimentale ale Ministerului.

Conferențiar la Facultatea de Chimie Industrială a Institutului Politehnic din București, ing. Ulisse Corina a crescut generații de ingineri chimiști valoroși, insuflîndu-le dragostea pentru profesiunea de inginer chimist și educîndu-i în spiritul dragostei și al devotamentului pentru industria noastră chimică, pentru patria noastră socialistă.

Cursul său de tehnologie a amoniacului, sinteză a unei bogate experiențe — acumulată de-a lungul anilor — și a unei valoroase culturi științifice și tehnice, constituie atît pentru studenții din facultate, cît și pentru inginerii și tehnicienii din industria azotului, un îndrumar deosebit de prețios în munca lor de zi cu zi.

La Combinarul Chimic nr. 1, în Orașul Victoria, pe șantierul de la Roznov, zeci de muncitori, ingineri și tehnicieni de înaltă calificare se mîndresc de a fi fost elevii, în uzină sau în școală, ai lui Ulisse Corina, căruia îi pomenesc cu drag numele și ale cărui sfaturi le-au căutat cu nesaț ani de-a rîndul.

În calitate de director tehnic al IPROCHIM ing. U. Corina a depus o activitate deosebit de prețioasă. Multe dintre numeroasele proiecte pe baza cărora s-a dezvoltat atît de vertiginos industria noastră chimică în ultimii ani, au dat soluții tehnice îndrăznețe constructorilor, monteurilor și tehnologilor, soluții care caracterizează capacitatea sa tehnică valoroasă.

De deosebită actualitate sînt soluțiile tehnice date de ing. Ulisse Corina la proiectele Uzinei de îngrășăminte Roznov, soluții însușite și de proiectanții sovietici. Prin aplicarea lor la construirea uzinei, se realizează economii de multe zeci de milioane.

Ing. Ulisse Corina a fost prețuit și stimat de toți inginerii și tehnicienii din Uniunea Sovietică și din țările de democrație populară, cu care a colaborat în diferite comisii CAER, iar lucrările sale au fost citate în revistele chimice internaționale de referate.

Inginerul și profesorul Corina, chimistul valoros pe care-l deplîngem cu toții, a fost dublat de un om cu suflet ales, de un prieten devotat și sincer.

În decursul scurtei, dar bogatei sale vieți, datorită dragostei și înțelegerii față de oameni, ca șef sau numai ca inginer, el a știut întotdeauna să-și apropie colaboratorii, să-i îndrumeze pe căile cele mai juste de dezvoltare, insuflîndu-le — totodată — dragostea și respectul față de muncă, față de profesie și față de instituția unde activau.

Exemplu de devotament și de disciplină în muncă, mult regretatul dispărut, ing. U. Corina, deși bolnav, era întotdeauna primul la datorie, muncind cu abnegație pînă în ultimile clipe ale vieții sale. Cu puțin timp înainte de a muri, el nu a uitat să dea ultimile instrucțiuni în legătură cu unele probleme de serviciu ce trebuiau rezolvate a doua zi și pe care a înțeles că, personal, nu le va mai putea rezolva niciodată.

Figura luminoasă a ing. conf. Ulisse Corina constituie un exemplu demn de urmat pentru generațiile de chimiști ce-i vor continua opera.

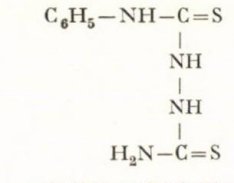
COMPORTAREA MERCURULUI MERCURIC FAȚĂ DE:

— MONOFENILHIDRAZODICARBONTIOAMIDĂ
— MONOALILHIDRAZODICARBONTIOAMIDĂ ȘI
— MONONAFTILHIDRAZODICARBONTIOAMIDĂ

Prof. Dr. E. Popper, Rodica Crăciuneanu și N. Ariton

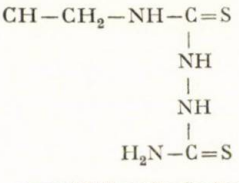
Laboratorul de chimie analitică al Facultății de Farmacie din Cluj a luat în studiu comportarea analitică a unei serii de substanțe din clasa mercaptanilor, în scopul instituirii unor noi metode de dozare a metalelor grele și, eventual, a înlocuirii hidrogenului sulfurat din mersul analizei. Pînă acum, au fost puse la punct noi metode gravimetrice rapide de dozare pentru plumb din săruri pure [1, 2] și din medicamente [3, 4], pentru mercur din săruri pure [5] și din medicamente [6], cum și pentru cadmiu [7].

În nota de față, se dau rezultatele experimentale ale studiului făcut asupra comportării mercurului față de monofenil-, monoalil- și mononaftilhidrazodicarbontioamidă, ale căror formule sînt următoarele:



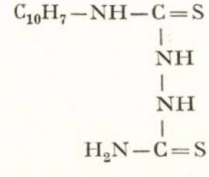
monofenilhidrazodicarbontioamida

gr. mol. = 226,325



monoalilhidrazodicarbontioamida

gr. mol. = 190,294



mononaftilhidrazodicarbontioamida

gr. mol. = 276,48

Asupra sintezelor acestor trei reactivi [8], cum și asupra originalității lor, s-a relatat în lucrările anterioare. Esențialul este că aceste sinteze se pot reproduce ușor la nivelul oricărui laborator, substanțele și aparatura necesară fiind accesibile.

Cei trei reactivi amintiți mai sus, se prezintă sub forma unor pulberi amorfe, de culoare albă, sînt ușor solubili în piridină și în soluții alcaline, solubili în alcool, mai puțin la rece și mai mult la cald, insolubili în apă și în acizi.

În tabela 1, se poate vedea solubilitatea aproximativă în alcool a celor trei reactivi, față de care am studiat comportarea ionului Hg^{2+}.

Tabela 1

Reactivul	Solubilitatea în alcool, g/100 ml	
	la rece	la cald
Monofenilhidrazodicarbontioamida	0,6	1,2
Monoalilhidrazodicarbontioamida	1,24	5,0
Mononaftilhidrazodicarbontioamida	0,05	0,1

Mercurul mercuric formează cu monofenil- și monoalilhidrazodicarbontioamida precipitate stabile, de culoare albgălbuie. Nu s-a reușit obținerea unui precipitat omogen și stabil al mercurului cu mononaftilhidrazodicarbontioamida. Toate încercările au fost efectuate pe o soluție de clorură mercurică, în prealabil titrată.

Dăm, în cele ce urmează, comportarea mercurului față de fiecare reactiv în parte.

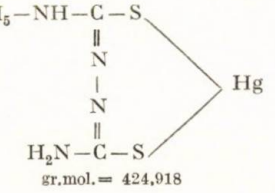
a) *Comportarea* Hg^{2+} *față de monofenilhidrazodicarbontioamida.*

Monofenilhidrazodicarbontioamida formează cu ionii Hg^{2+} o mercaptidă, ușor colorată în galben, insolubilă în alcool și în eter. Pentru stabilirea compoziției mercaptidei, s-au dozat mercurul și sulful prin metodele clasice, găsindu-se valorile din tabela 2.

Tabela 2

Elementul dozat	% teoretic	% experimental	eroare raportată la 100
Hg	47,52	47,71	+ 0,21
S	15,09	15,03	− 0,19

Pe baza acestor rezultate, considerăm că formula mercaptidei este următoarea:



gr.mol. = 424,918

Structura acesteia prezintă, așa cum era de așteptat o analogie cu mercaptida de plumb.

Prepararea reactivului. Reactivul de precipitare este o soluție alcoolică de monofenilhidrazodicarbontioamidă, ținînd seamă de valorile exprimate în tabela 1, referitor la solubilitate. Acest fapt arată implicit consumul extrem de mic al reactivului, el avînd o mare sensibilitate și o solubilitate relativ mică.

Modul de lucru. Se măsoară cu biureta sau cu microbiureta soluția de clorură mercurică. Se diluează cu alcool, în așa fel încît soluția să aibă o concentrație finală de cel puțin 50% în alcool și se precipită sub agitare energică cu reactiv alcoolic. După precipitarea cantitativă, se mai continuă agitarea timp de cîteva minute, după care se lasă proba în repaus cîtva timp, pînă ce precipitatul se depune. Precipitatul obținut este gelatinos, greu filtrabil, de culoare galben-pal. Se filtrează prin creuzet filtrant A_1, A_2, B_1, spălîndu-se de cinci ori cu cîte 3—4 ml alcool, pentru îndepărtarea urmelor de reactiv (ce se depun în timpul filtrării prin evaporarea alcoolului), apoi cu eter și se usucă la vid.

Căldura favorizează aglomerarea precipitatului, însă nu se recomandă încălzirea probelor, deoarece la cald, precipitatul se descompune foarte ușor. Timpul necesar unei filtrări variază în funcție de cantitatea de precipitat, între 2 1/2—6 ore. Rezultatele dozajelor sînt date în tabela 3.

$$F = \frac{Hg}{HgM} = 0{,}4721 \quad \log F = \bar{1}{,}67405$$

Aplicînd calculul statistic, avem:

$M = 99{,}95;$
$n = 12;$
$S^2 = 8{,}51.10^{-2};$
$P\% = 0{,}19.$

Tabela 3

g Hg coresp. ml măsurați	g Hg găsite experim.	g pp Hg M*)	Hg %	Δ %
0,078061	0,07799	0,1652	99,91	−0,09
0,078061	0,07813	0,1655	100,10	+0,10
0,075306	0,07554	0,1600	100,31	+0,31
0,075306	0,075066	0,1590	99,68	−0,32
0,070715	0,070345	0,1490	99,48	−0,52
0,070715	0,07091	0,1502	100,28	+0,28
0,059694	0,079675	0,1264	99,97	−0,03
0,059694	0,05953	0,1261	99,73	−0,27
0,049460	0,050704	0,1074	100,32	+0,32
0,045920	0,045134	0,0956	100,17	+0,17
0,041326	0,041027	0,0869	99,57	−0,43
0,032143	0,032103	0,0680	99,91	−0,09

*) M reprezintă radicalul care formează mercaptida de mercur

Atît din tabelă, cum și din aplicarea calculului statistic, se constată că rezultatele sînt foarte bune, erorile fiind cuprinse între limitele — 0,52 și +0,32%. Cu toate acestea, după cum se va vedea la concluzii, această metodă nu se recomandă ca fiind convenabilă pentru dozarea mercurului.

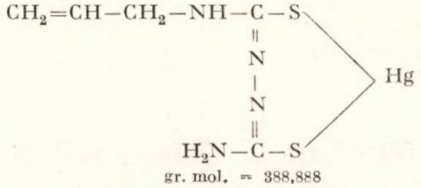
b) *Comportarea* Hg^{2+} *față de monoalilhidrazodicarbontioamida.*

Ionii de Hg^{2+} precipită cu o soluție alcoolică de monoalilhidrazodicarbontioamidă, dînd un precipitat ușor colorat în galben, insolubil în alcool și în eter. În scopul cunoașterii structurii mercaptidei, cu toate că poate fi bănuită prin analogie, s-a făcut analiza ei, găsindu-se pentru mercur și pentru sulf valorile înscrise în tabela 4.

Tabela 4

Elementul dozat	teoretic %	experimental %	Δ %
Hg	51,58	51,52	−0,25
S	16,49	16,65	+0,66

Din datele obținute mai sus, am tras concluzia că un mol de monoalilhidrazodicarbontioamidă se combină întocmai ca în cazul precedent cu un atom de mercur, astfel încît formula mercaptidei este următoarea :



gr. mol. = 388,888

Prepararea reactivului . Caracterul mai acid al radicalului alil face ca precipitarea mercurului în mediu alcoolic să nu fie cantitativă, deoarece în acest mediu se separă reactivul. Pentru a tampona aciditatea soluției alcoolice de monoalilhidrazodicarbontioamidă, se adaugă o soluție alcoolică saturată de acetat de sodiu, în așa fel încît, pentru 10 ml soluție alcoolică saturată la rece de monoalilhidrazodicarbontioamidă, să avem 1—1,5 ml soluție alcoolică saturată la rece de acetat de sodiu.

Modul de lucru. Se măsoară cu biureta sau cu microbiureta proba de clorură mercurică, se diluează cu alcool în așa fel încît să se obțină o concentrație de cel puțin 50% în alcool. Se precipită cu reactivul preparat mai sus, sub agitare continuă. Precipitatul obținut este galben-deschis și gelatinos. Această mercaptidă de mercur este mai puțin sensibilă la acțiunea căldurii decît mercaptida obținută cu monofenilhidrazodicarbontioamida și, de aceea, paharul ce conține proba de dozat se poate încălzi pe baia de apă menținută la o temperatură de 60—70°C, ceea ce favorizează aglomerarea precipitatului și reduce timpul necesar unei dozări. După depunerea precipitatului, se filtrează prin creuzet filtrant A_1, A_2 $A_{1,2}$ și B_1. Se spală de 4—5 ori cu cîte 3 ml alcool cald pentru a evita erorile provenite printr-o eventuală depunere a reactivului, apoi cu 5 ml alcool rece adăugat în porțiuni și, în final, cu eter. Se usucă la vid și se cîntărește. Timpul necesar unei filtrări variază între 30 de minute pentru probe foarte mici și trei ore pentru probe în care am obținut circa 0,1500 g precipitat. În tabela 5, sînt înscrise rezultatele experimentale ale dozajelor mercurului cu monoalilhidrazodicarbontioamidă.

Tabela 5

g Hg luate în lucru	g Hg găsite experimental	g pp Hg*M*	Hg %	Δ %
0,079920	0,079698	0,1545	99,72	−0,28
0,079920	0,079569	0,1543	99,59	−0,41
0,065998	0,065770	0,1275	99,65	−0,35
0,065998	0,066183	0,1283	100,24	+0,24
0,061382	0,061385	0,1190	100,17	+0,17
0,056570	0,056485	0,1095	99,85	−0,15
0,051855	0,05210	0,1010	100,47	+0,47
0,047615	0,047612	0,0923	99,99	−0,01
0,047615	0,47664	0,0924	100,10	+0,10
0,042854	0,042970	0,0833	100,27	+0,27
0,042854	0,042690	0,0827	99,55	−0,45
0,038092	0,038070	0,0738	99,94	−0,06
0,035604	0,035645	0,0691	100,11	+0,11
0,030517	0,030590	0,0593	100,23	+0,23
0,030517	0,030486	0,0591	99,90	−0,10
0,025430	0,025534	0,0495	100,40	+0,40
0,024412	0,24605	0,0476	100,57	+0,57
0,020344	0,020324	0,0394	99,65	−0,35

$$F = \frac{Hg}{HgM} = 0{,}5159 \quad \log F = \overline{1},71252$$

Aplicînd calculul statistic, avem :

$$S^2 = 9{,}77 \cdot 10^{-2};$$
$$M = 100{,}02;$$
$$n = 18;$$
$$P\% = 0{,}16.$$

Rezultatele exprimate în tabela de mai sus ar fi, de asemenea, incurajatoare, deoarece ele variază doar între limitele —0,41 și +0,57. Ne vom arăta punctul de vedere la finele lucrării.

c) *Comportarea* Hg^{2+} *față de mononaftilhidrazodicarbontioamida,*

Ionii de mercur formează cu mononaftilhidrazodicarbontioamida precipitate gelatinoase, neomogene, de diferite culori : albe, galbene, brune. Aceste precipitate se depun foarte greu și necesită un timp de filtrare de minimum 6—8 ore. Prin ședere, culoarea precipitatelor se schimbă, devenind tot mai închisă. Încălzirea accelerează schimbarea culorii precipitatelor. Această variație de culori ne arată, de la început, o neomogenitate în compoziția combinației.

Încercările numeroase, pe care le-am efectuat pentru obținerea precipitatelor omogene, nu ne-au dus la rezultate satisfăcătoare. Așa de pildă, cînd am efectuat precipitarea ionilor Hg^{2+} (din clorura mercurică alcoolică) cu soluție alcoolică de reactiv, am obținut rezultate ce variau între 91 și 94%.

Dacă precipitarea s-a efectuat în mediu de acetat de sodiu alcoolic, am obținut rezultate cuprinse între 90 și 96%.

Înlocuind acetatul de sodiu alcoolic cu acetat de sodiu apos, rezultatele obținute oscilau în jurul valorii de 144%. Credem că, în acest caz, a avut loc o depunere a reactivului care este foarte puțin solubil în apă. Spălările repetate cu alcool nu au îmbunătățit cu nimic rezultatele.

S-au făcut încercări în mediu alcalin de hidroxid de sodiu și hidroxid de amoniu, însă nici în acest caz nu s-au obținut rezultate mai bune : 125%.

În mediu acid (obținut prin acidulare cu acid acetic), s-au obținut rezultate apropiate de 88%.

Aruncînd o privire de ansamblu asupra celor expuse mai sus, observăm că, în mediu neutru sau slab alcalin (acetat de sodiu), rezultatele oscilează între valorile 90—96%. În mediu

alcalin, se obțin rezultate foarte mari, cu mult peste 100%, iar în mediu acid rezultate foarte mici. Din toate acestea, am tras concluzia că mononaftilhidrazodicarbontioamida nu se pretează la o determinare cantitativă a mercurului.

Concluzii

Monofenil- și monoalilhidrazodicarbonthioamida în soluție alcalină pot servi drept reactivi pentru dozarea mercurului mercuric, pentru următoarele motive:

1) metodele sînt foarte exacte; greutățile moleculare ale reactivilor și ale mercaptidelor obținute sînt mari, iar erorile experimentate se încadrează în limitele admise;

2) metodele de lucru sînt simple și ușor de mînuit;

3) faptul că se lucrează în mediu alcoolic și că se folosesc cantități destul de mari de alcool nu constituie un inconvenient, întrucît alcoolul poate fi ușor recuperat, așa cum s-a arătat și în alte ocazii;

4) sinteza reactivilor este simplă, iar materiile prime accesibile; reactivii sînt foarte sensibili și necesită cantități foarte mici de substanță, iar soluțiile lor sînt stabile și pot fi păstrate timp îndelungat.

Cu toate avantajele prezentate de acești doi reactivi, nu recomandăm utilizarea lor pentru dozarea ionului Hg^{2+}, deoarece timpul necesar filtrării precipitatelor obținute este destul de îndelungat. În ce privește durata unei dozări, monoalilhidrazodicarbontioamida s-a dovedit mai bună decît monofenilhidrazodicarbontioamida, deoarece timpul de filtrare a precipitatului obținut cu monoalil este de trei ore, deci jumătate din timpul necesar filtrării mercaptidei monofenilului.

Studiul de față vine să completeze cercetarea pe care o întreprindem de cîțiva ani, în legătură cu introducerea noii clase de mercaptani în chimia analitică. Deoarece scopul nostru nu este numai elaborarea de noi metode de dozări cantitative ale metalelor grele în special, ci urmărim — după cum am arătat și în lucrările anterioare [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] — — atît posibilitățile ulterioare pentru dozarea lor într-un amestec, cît și aspectul calitativ al problemei, lucrarea de față completează și aspectul teoretic. Din acest motiv, lucrarea este intitulată ca o comportare a sărurilor mercurice și nu ca noi metode de dozare.

În scopul dozării cantitative a mercurului, poate fi utilizată cu succes metoda cu 2-mercapto 5-anilino 1,3,4-tiodiazol, publicată anterior [5], care prezintă toate avantajele, adică precizie și rapiditate. sau — de exemplu — metoda de dozare a mercurului din sărurile oficinale, instituită de către colectivul condus de prof. G. Ciogolea [9]. Studiul de față arată că primii doi reactivi satisfac condiția preciziei, însă nu o satisfac pe aceea a rapidității, ceea ce este tot atît de important. În general, nu recomandăm utilizarea precipitatelor gelatinoase în scopul amintit. Aceste aspecte negative pentru scopul dozării cantitative, întrezărim că vor putea avea un aspect pozitiv în ce privește separarea ionilor grupei a II-a analitice. Cercetările în curs asupra ionilor de bismut și de cupru, care vor încheia studiul comportării sulfobazelor ne vor permite să avem o privire de ansamblu asupra întregii probleme, în scopul separării atît cantitative, cît și calitative. Pentru metodele noi preconizate, s-au publicat lucrări care sintetizează și aplicațiile acestora la controlul medicamentelor. Desigur că, datorită rapidității și sensibilității lor, domeniul de aplicație poate fi extins.

Facultatea de Farmacie Cluj — Laboratorul de chimie analitică

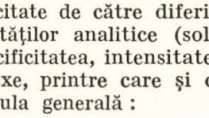
Bibliografie

1. Popper E., Popa L., Junie V., *O nouă micrometodă pentru dozarea plumbului. Bul. Acad. R.P.R.* Cluj. An. VII. 1—4 I.—XII 1956.
2. Popper E., Ariton N., Crăciuneanu R., *O nouă micrometodă pentru dozarea plumbului, Bul. Acad. R.P.R.*, Cluj, An. VII. 1—4, I.—XII 1956.
3. Popper E., Popa L., Junie V., Roman L., *Aplicarea metodei de dozare a plumbului prin intermediul mercaptanilor la controlul medicamentelor* (sub tipar).
4. Popper E., Ariton N., Crăciuneanu R., *Aplicarea metodei de dozare a plumbului prin intermediul mercaptanilor la analiza formelor farmaceutice oficinale, Farmacia* nr. 4, 1957, pag. 304—308.
5. Popper E., Ariton N., Proinov L., Crăciuneanu R., *O nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea mercurului, Revista de Chimie*, nr. 9, 1957, pag. 594—596.
6. Popper E., Ariton N., Proinov L., Crăciuneanu R., *Controlul medicamentelor cu mercur prin intermediul dozărilor mercurului cu 2-mercapto-5 -anilino 1, 3, 4-thiodiazol* (sub tipar).
7. Popper E., Popa L., Junie V., Roman L., *O nouă meztodă gravimetrică rapidă pentru dozarea cadmiului, Revista de Chimie*, nr. 11, 1957 , pag. 714—716.
8. Silberg Al., Simiti I., Cosma N., Proinov I., *Asupra unor adiții la senevoli, Nota I* (sub tipar).
9. Ciogolea Gh. Morait G., Teodorescu N., *Dozarea sărurilor anorganice oficinale de mercur., Farmacia* 1955, nr. 3, pag. 16—21.

O NOUĂ METODĂ SENSIBILĂ PENTRU DECELAREA COBALTULUI

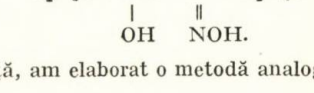
V. Armeanu, D. Camboli și C. Iancu

În cursul ultimilor ani, am întreprins un studiu asupra influenței exercitate de către diferiți substituenți (R și R') asupra proprietăților analitice (solubilitatea, constanta de stabilitate, specificitatea, intensitatea de culoare) ale combinațiilor complexe, printre care și cele din clasa aciloinoximelor cu formula generală:

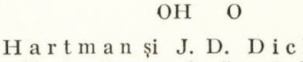


F. Feigl, Sicher și Singer, care s-au ocupat cu studiul aciloinoximelor au arătat în 1925 [1], printre alte combinații sintetizate de ei, că și furoinoxima dă cu sărurile de cupru o combinație complexă.

Într-o lucrare a unora dintre noi (V. Armeanu și C. Iancu) [2], s-a elaborat o nouă metodă sensibilă pentru decelarea cuprului, folosindu-se ca reactiv α-furoinoxima



În lucrarea de față, am elaborat o metodă analogă pentru decelarea cobaltului.

S-a sintetizat furoinoxima, în două etape. Într-o primă fază, s-a preparat furoina  după metoda lui W. W. Hartman și J. D. Dickey [3], iar în faza a doua s-a făcut oximarea după metoda lui Fischer [4].

Dintre cei doi izomeri α și β, s-a constatat că și β-furoinoxima dă un precipitat brun cu sărurile de Co^{2+}, care este încă mai puțin solubil, deci cu o sensibilitate mai mare.

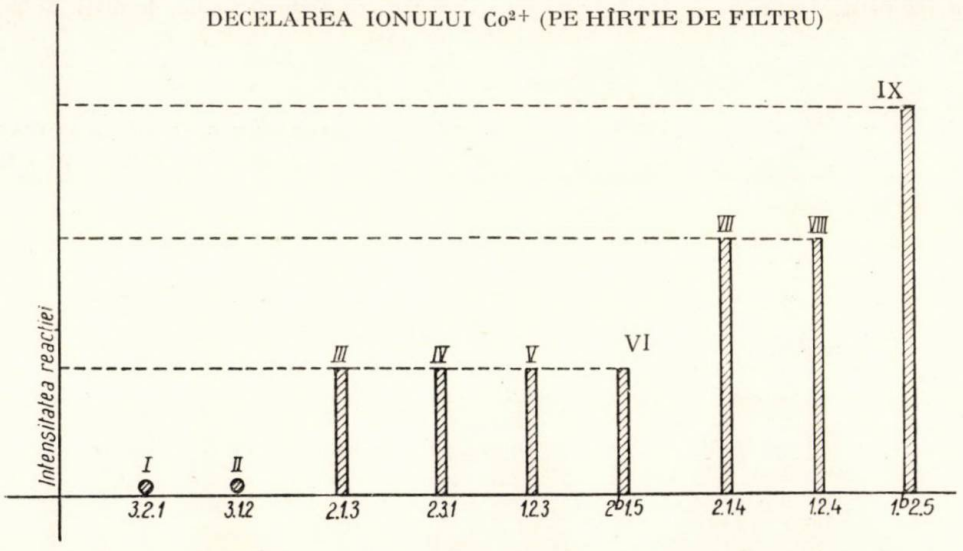
S-a căutat să se găsească condiţiile optime de efectuare a reacţiei, lucrîndu-se în microeprubetă, pe placă de porţelan, pe lamă de microscop şi pe hîrtie de filtru, cu picătura.

S-a constatat că ordinea de adăugare a soluţiilor joacă un rol hotărîtor în reacţie, ca şi la reacţia cuprului, citată în lucrarea [2]. Rezultatele încercărilor pe hîrtia de filtru sînt date în tabela alăturată.

Sensibilitatea reacţiilor pentru Co^{2+}, date în tratatul „Reagents for Qualitative Inorganic Analysis" de Nieuwenburg şi Gillis, este de ordinul $10^{-5} - 10^{-6}$.

S-a efectuat apoi reacţia în prezenţa ionilor de Al^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, AsO_3^{3-}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}.

Dintre aceştia, împiedică reacţia Cr^{3+}, Al^{3+}, adăugaţi



1 — sol. sării de Co; *1b* — sol. sării de Co uscată; *2* — β-furoinoxima; *3* — sol. 1% NH_3 *4* — NH_3 conc.; *5* — NH_3 vapori.

Nu s-au mai întocmit tabele pentru încercările efectuate pe placă, în microeprubetă şi pe lamă de microscop, deoarece reacţia în aceste condiţii este mai puţin sensibilă. Astfel, pe placă şi în microeprubetă, s-au putut decela 0,8 γ Co, iar pe lamă 1,6 γCo, deci reacţia este mai puţin sensibilă de cinci, respectiv de zece ori, decît pe hîrtie de filtru, cînd se pot decela 0,16 γ Co.

Se constată că cea mai mare sensibilitate o are reacţia pe hîrtia de filtru, executată în condiţiile (IX).

Determinarea limitei de sensibilitate a reacţiei

Se lucrează pe hîrtie de filtru, în condiţiile (IX).*)

Soluţia sării de Co conţine 1 mg Co la 1 ml sau 0,1 g la 100 ml. S-a lucrat cu o pipetă care a dat 61 de picături pe 1 ml, deci fiecare picătură conţine 16 γ Co. Diluîndu-se soluţia, s-a ajuns la limita de percepere a reacţiei, cînd picătura conţine 0,16 γ Co, deci 1 : 100 faţă de soluţia iniţială.

Limita de percepere fiind $P = 0{,}16$ γ Co, deoarece volumul unei picături dat de pipeta noastră era de 1 : 16 = 0,016 ml, limita de diluţie va fi :

$$D = \frac{P}{V_{ml} \times 10^6} = \frac{1}{\frac{V_{ml} \times 10^6}{P}} = \frac{1}{\frac{0{,}016 \times 10^6}{0{,}16}} = 10^{-5}$$

$$D = 10^{-5}$$

în raport de 20 : 1 Co (în greutate), Bi^{3+} (10 : 1); ceilalţi ioni o împiedică numai adăugaţi în raport de 100 : 1 Co, iar Pb^{2+} şi Hg^{2+} chiar 200 : 1 în greutate.

Lucrîndu-se în acelaşi condiţii ca la Co, reactivul mai formează pe hîrtia de filtru o pată brună cu sărurile de Mn^{2+}, iar cu cele de Cd^{2+} şi de Zn^{2+} — o pată galbenă.

Trebuie observat că petele pe hîrtie de filtru persistă mai multe luni, la toţi ionii cu care s-a lucrat.

Ne propunem să studiem reacţiile pentru aceşti ioni şi să elaborăm metodele corespunzătoare.

Institutul Politehnic Bucureşti, Laboratorul de Chimie Generală

Bibliografie

1. Feigl F., Sicher G., Singer U. O., *Über die Kupfer-Affine Wirksamkeit der Atomgruppe* C(OH). C(:NOH). Ber., 1925, 7. p. 2294—2303.
2. Armeanu V. şi Iancu C., *O nouă metodă foarte sensibilă pentru decelarea cuprului*, Studii şi cercetări, Chimie, Acad. R.P.R nr. 3, Anul V, (1957). pag. 423-430 şi 431-435
3. Dickey J. D., Hartman W. W., J. Am. Chem. Soc., 1933, 50, 1228.
4. Fischer, Ber. 38, 79, Ann. 214, 221, 1882.

METODĂ VOLUMETRICĂ RAPIDĂ PENTRU ANALIZA AMALGAMELOR ALCALINE

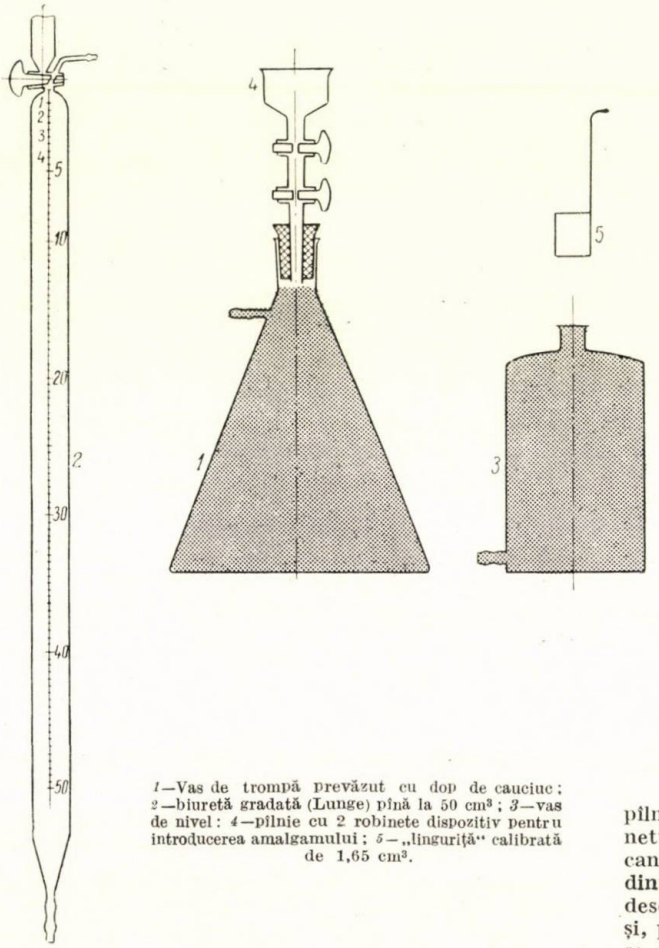
Chimist Laura Creangă

ÎN electroliza clorurii de sodiu cu catod de mercur, un factor foarte important este menţinerea concentraţiei sodiului în amalgam între 0,05 şi 0,2 %. În cazul creşterii conţinutului de sodiu, intervin o serie de deranjamente, dintre care cel mai grav este creşterea hidrogenului în clor. Din această cauză, se impune riguros o analiză minuţioasă a amalgamului de sodiu, care trebuie efectuată atît la ieşirea din celulă, pentru a se vedea cît sodiu conţine amalgamul după trecerea filmului catodic pe toată lungimea celulei, cît şi la ieşirea din pilă, pentru a se constata dacă pila dezamalgamatoare funcţionează normal, adică dacă mercurul nu mai conţine decît urme de sodiu. La o instalaţie de electroliză cu catod

*Se pune o picătură din sarea de cobalt, se usucă, se adaugă o picătură de reactiv, apoi se expune la amoniac gazos deasupra unei sticle cu o soluţie concentrată de NH_4OH.

de mercur, se fac cel puțin opt analize pe zi pentru fiecare celulă, la intrarea mercurului și la ieșirea amalgamului din celulă. În cazul în care instalația are 40 de celule, se vor face într-o singură zi 320 de analize ale amalgamului.

Electrolizele din țară, care lucrează după principiul electrolizei cu mercur, foloseau pentru analiză metoda chimică constînd în descompunerea unei cantități fixe de amalgam într-o anumită cantitate de HCl *n* (în exces) și titrarea excesului de HCl *n* cu soluție de NaOH *n*.



1—Vas de trompă prevăzut cu dop de cauciuc; *2*—biuretă gradată (Lunge) pînă la 50 cm³; *3*—vas de nivel: *4*—pîlnie cu 2 robinete dispozitiv pentru introducerea amalgamului; *5*—„linguriță" calibrată de 1,65 cm³.

Principiul metodei nou propuse constă în descompunerea unei cantități fixe de amalgam cu acid sulfuric și în măsurarea volumului de hidrogen degajat, care — înmulțit cu 10 — este echivalent cu cantitatea de sodiu conținută în amalgam, exprimată în miligrame.

În literatura de specialitate, se arată că analiza sodiului din amalgam se poate face tratînd amalgamul cu soluție de H_2SO_4 și măsurînd cu un eudiometru cantitatea de hidrogen degajat. Nu se dă însă nici un detaliu sau schiță de aparatură.

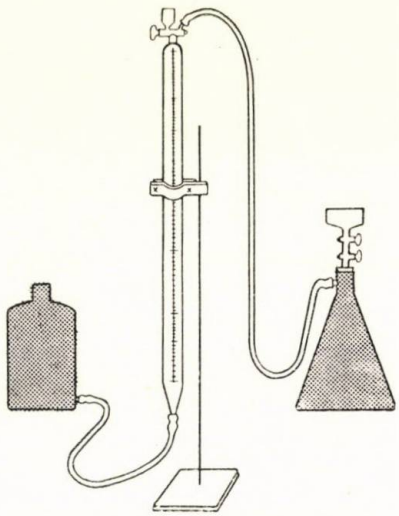
Metoda descrisă s-a aplicat inițial la ICECHIM, în secția de Electrochimie, în februarie 1956 si, începînd din septembrie 1956, se aplică în mod curent la U.C. Turda, aducînd importante avantaje.

Dispozitivul improvizat constă într-un vas de trompă în care se face atacul, cu soluție de H_2SO_4 30%, a unei cantități determinate de amalgam: 1,65 cm³ (20,5 g). S-a luat această cantitate, deoarece — în acest caz — 1 cm³ de hidrogen degajat reprezintă 0,01% g sodiu în amalgam.

Vasul de trompă *1* de circa 300 cm³, este prevăzut cu un dop de cauciuc în care se introduce o pîlnie cu două robinete *4*. Prin rotirea acestor robinete, amalgamul introdus de fiecare dată în pîlnie (1,65 cm³) cu ajutorul unei linguriţe mici de fier calibrate *5*, cade în soluția de acid, în timp ce spațiul din vas este închis de către robinetul de la partea superioară. Vasul de trompă este legat cu ajutorul unui tub de cauciuc de ștuțul superior al unei biurete de 50 cm³, cu gradația începînd de sus. Ștuțul inferior al biuretei se află în legătură cu un vas de nivel *3* umplut cu apă colorată (de pildă cu metilorange).

Modul de lucru; se pune în vasul de trompă, prin scoaterea dopului de cauciuc, o cantitate de acid sulfuric monohidrat 30%, egală cu circa jumătate din volumul lui. Biureta se umple, de asemenea cu apă colorată, stabilindu-se nivelul la zero cu ajutorul vasului de nivel. Se montează dopul cu

APARATUL PENTRU ANALIZA RAPIDĂ A AMALGAMULUI DE SODIU



pîlnia, care are ambele robinete deschise. Se închide apoi robinetul de jos și se toarnă, cu ajutorul linguriței calibrate, cantitatea de amalgam în pîlnie, care se scurge în spațiul dintre cele două robinete. Se închide robinetul de sus și se deschide cel de jos. Amalgamul curge în vasul de trompă și, practic, reacția are loc imediat. Totuși, pentru siguranță, se mai agită cîtva timp vasul de trompă, observîndu-se ca nivelul lichidului din biuretă să rămînă constant (circa 1—2 min în cazul în care acidul este destul de epuizat). Cu ajutorul vasului de nivel, se citește volumul de hidrogen din biuretă, adică nivelul la care a coborît lichidul colorat. Fiecare cm³ de hidrogen din biuretă corespunde la 0,01 g Na (10 mg Na). De exemplu, 125 cm³ H_2 citiți la biuretă reprezintă 125 mg Na în amalgam. De obicei, concentrația amalgamului nu depășește gradația biuretei (50 cm³); dacă este mai mare se diluează la jumătate cu mercur pur și analiza se practică în aceleași condiții; rezultatul obținut se înmulțește cu 2.

Metoda este comodă, precisă, rapidă și nu necesită reactivi costisitori, putînd fi efectuată de personal necalificat. Cu același acid se pot face pînă la 60 de analize, apoi se înlocuiește. Se reprezintă mai jos, sub formă de tabelă comparativă, metoda clasică — aplicată în trecut la uzinele noastre — și metoda nouă.

În timp ce la metoda clasică nu putem aprecia consumul de reactivi p.a., la noua metodă aceasta este complet exclus.

La o singură unitate se execută anual circa 100 000 de analize prin această metodă, simplificîndu-se mult modul de lucru.

Metoda se poate aplica și pentru determinarea conținutului altor metale alcaline sau alcalino-pămîntoase din amalgame, refăcîndu-se — bineînțeles — calculele pentru fiecare metal în parte.

Tabela 1

	Metoda clasică	Metoda nouă	Observaţii
Timpul pentru execuţia unei analize de amalgam 0,2% Na	3—5′	1—2′	Timpul de analiză se reduce la o treime.
Cantitatea de amalgam utilizată la o analiză	230 g	20,5 g	Se manipulează o cantitate de circa zece ori mai mică.
Soluţii utilizate	1. HCl *n* p.a. $f = 1$ 2. NaOH *n* p.a. $f = 1$ 3. Metilorange	Soluţie H_2SO_4 tehnic circa 30%	
Surse de erori	1. La stabilirea factorilor soluţiilor de mai sus şi la titrarea cu aceste soluţii în timpul analizei. 2. Consumarea unei cantităţi de HCl *n* în plus, pentru neutralizarea soluţiei de NaOH ce se găseşte deasupra meniscului de amalgam (se toarnă o dată cu amalgamul în cilindrul cu care se măsoară şi nu se mai îndepărtează).	Eroarea de citire la biuretă	1. Erorile au fost verificate: metoda clasică ± 5% metoda nouă ± 1%. 2. Eroarea de temperatură adusă volumuluide gaz (hidrogen) este introdusă în calcul.
Operaţii necesare	1. Executarea soluţiilor de reactivi cere un personal calificat 2. Două citiri la biuretă 3. Calcule	1. Soluţie H_2SO_4 30% făcută cu aproximaţie 2. O singură citire la biuretă	În metoda nouă, calculul este înlocuit prin citire directă la biuretă.
Uşurinţa lucrului	Operatorii se stropesc cu leşie pe haine şi pe mîini la umplerea cilindrului gradat cu amalgam.	Amalgamul se ia direct cu linguriţa din vasul în care se aduce proba.	

NOTE

PREPARAREA VITAMINEI D_2 DIN MICELIUL REZULTAT DE LA FABRICAREA PENICILINEI

M. Milştoc, Gh. Mihăilescu şi D. Ghimuş

IMPORTANŢA vitaminei D_2, valoros adjuvant la prepararea unor produse vitaminizate de larg consum, este cunoscută de multă vreme. Numeroşi cercetători au căutat diferite metode şi materii prime pentru obţinerea, în primul rînd, a ergosterolului (provitamina D_2) în condiţii cît mai avantajoase [1, 2, 3].

În 1952, prof. C. N. Ionescu şi colaboratorii, folosind diferite materii prime aflate în acea vreme în ţară, au stabilit că procentul cel mai mare de ergosterol se află în miceliul uscat provenit de la cultivarea unui penicillium. Autorii au continuat experienţele lor cu drojdia de bere, obţinînd o vitamină D_2 corespunzătoare farmacopeei romîne [4]. Vitamina D_2 a fost obţinută, în special, prin metoda iradierii ergosterolului cu raze ultraviolete, în atmosferă de gaz inert, folosită de către numeroşi cercetători [5, 6, 7, 8].

În Uniunea Sovietică, producerea vitaminei D_2 pe scară industrială prin iradierea ergosterolului extras din miceliul rezultat de la fabricarea penicilinei a intrat în mod curent în practică [9].

Întrucît şi la noi în ţară se pune în prezent problema valorificării, sub diferite aspecte a miceliului provenit de la fabrica de antibiotice, am reluat şi continuat experienţele semnalate mai sus, realizînd pe scară de laborator vitemina D_2 şi proiectînd aparatura necesară obţinerii ei semi-industriale.

Partea experimentală

Metoda aplicată de noi în laborator a fost cea descrisă de C. N. Ionescu şi colaboratori pentru drojdia de bere [4].

1. *Colectarea şi uscarea miceliului*

Miceliile colectate de pe filtrul tambur, cu un conţinut de 15—20% materie uscată, au fost mai întîi bine presate, obţinîndu-se un produs cu circa 30—35% substanţă uscată.

Acest produs a fost apoi întins în tăvi într-un strat de 6—10 cm şi supus uscării la o temperatură de 70—80°C, pînă s-a obţinut un produs cu circa 93—95% substanţă uscată.

Astfel uscat, miceliul a fost mojarat pînă la obţinerea unei pulberi fine.

2. *Extracţia ergosterolului din miceliu*

Într-un balon de 10 l cu fund rotund, prevăzut cu un refrigerent ascendent şi cu un termometru, am introdus 1 kg de miceliu uscat şi un amestec de 3 l de alcool de 96° şi 0,2 l de apă în care s-au dizolvat 0,2 kg de KOH. Apoi s-a încălzit timp de patru ore la reflux, agitîndu-se cu intermitenţă. Acest amestec a fost supus filtrării, iar reziduul rămas, după ce a fost presat, s-a introdus din nou în balon, supunîndu-se încă două ore procesului de extracţie.

Conținutul balonului a fost din nou filtrat, iar reziduul rămas a fost spălat cu alcool încălzit la 70°C și apoi filtrat încă o dată.

Toate filtratele obținute au fost reunite și apoi concentrate în vacuum, la temperatura de 40—50°C în atmosferă de azot, pînă la 1/10 din volum.

Concentratul obținut a fost diluat cu un volum egal de apă și extras de trei ori cu eter etilic.

Extractele eterice amestecate au fost neutralizate prin spălare cu o soluție de 20% HCl și apoi cu apă distilată.

Extractul eteric a fost apoi uscat pe $NaSO_4$ anhidru, supus filtrării și concentrat în vacuum, obținîndu-se în acest mod reziduul de ergosterol brut.

3. *Purificarea ergosterolului*

Ergosterolul brut a fost răcit la 0°C și filtrat, după care a fost reluat cu o soluție de alcool 70% și KOH, fiind apoi încălzit pînă la fierbere.

În timpul celor 5—10 minute de fierbere, soluția a fost agitată continuu. După aceea, a fost filtrată printr-o pînză și o hîrtie de filtru, pentru îndepărtarea impurităților insolubile. Lăsată la frigider, are loc cristalizarea ergosterolului.

După patru recristalizări succesive, s-au obținut, în condițiile noastre de lucru, 2,5 g ergosterol cristalizat, cu punct de topire cuprins între 148 și 152°C.

4. *Iradierea soluției de ergosterol*

O soluție de ergosterol în eter 1/500 a fost supusă iradierii cu ultraviolete, într-un vas de cuarț, în atmosferă de azot

Iradierea a fost făcută timp de 30 de minute asupra soluției eterice, care se scurgea într-un film subțire de-a lungul peretelui vasului de cuarț.

În timpul iradierii, s-a menținut temperatura vasului în jur de 25—27°C, prin insuflare de aer cu ajutorul unui compresor.

Soluția iradiată s-a concentrat în vacuum la 1/10 și apoi a fost răcită la 0°. Ergosterolul neiradiat, care a cristalizat prin această răcire, a fost separat și supus din nou iradierii.

După patru iradieri, soluțiile eterice au fost reunite și concentrate în vacuum, în atmosferă inertă, dînd un reziduu uleios.

5. *Prepararea soluției uleioase de vitamină* D_2

Reziduul uleios obținut a fost reluat cu 10 cm^3 de alcool benzilic și amestecat cu 100 cm^3 de ulei rafinat de floarea-soarelui. Apoi s-a încălzit ușor, barbotînd în același timp prin amestec un gaz inert. Această soluție uleioasă a fost analizată, atît din punct de vedere fizico-chimic, cît și biologic.

6. *Analiza produsului*

Vitamina D_2 din soluția uleioasă a fost dozată fotometric după saponificarea și îndepărtarea sterolilor, folosind reacția Carr-Price. Dozarea făcută comparativ cu un etalon de Calciferol din import, a arătat un conținut de 20 000 U.I. pentru 1 g de soluție uleioasă.

Analiza biologică prin metoda curativă pe șobolani rahitizați a stabilit un conținut de 18 400 U.I. pe gram de soluție uleioasă.

7. *Stație tehnologică semi-industrială*

Pe baza rezultatelor obținute în laborator, a fost proiectată aparatura semi-industrială descrisă mai jos.

Deoarece pentru fabrica de antibiotice, uscarea miceliului a fost rezolvată pe altă cale, aparatura procesului tehnologic este prezentată începînd de la extracția serinelor.

1. Pentru extracția serinelor se preconizează un extractor din tablă de oțel, prevăzut cu încălzire și cu mecanism de agitare, lucrînd la presiune normală. Pentru simplificarea operațiilor următoare, vasul a fost prevăzut și cu un filtru din sită metalică. De asemenea, s-a prevăzut și un țuț pentru abur, care — după filtrarea extractului — antrenează alcoolul etilic din miceliul rămas pe filtru.

Filtrarea următoare se face cu ajutorul unui filtru cu spirală, îmbrăcat cu o pînză de doc și lucrînd sub vacuum.

2. Pentru concentrarea lichidului extractiv, s-a adoptat sistemul unei concentrări în film continuu descendent.

3. Extracția cu eter se face pe principiul funcționării continue în contracurent. În instalația propusă, este utilizată o cantitate minimă de eter, iar — pe lîngă asigurarea protecției muncii — prin aplicarea măsurilor de tehnica securității, se obține și un ergosterol de puritate corespunzătoare.

4. Cristalizarea concentratului eteric are loc în cristalizoare metalice etanșe, timp de 12 ore la 0°C.

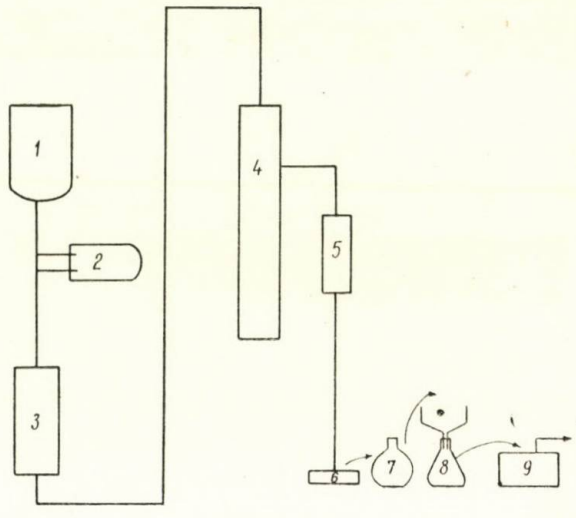


Fig. 1

1 — Concentrator cu filtru; *2* — filtru spiral; *3* — coloana cu film descendent; *4*—scruber; *5*—coloane cu film descendent; *6*—cristalizor; *7*—recristalizare; *8*—filtrare; *9*—iradiere.

5. Restul operațiilor privind iradierea ergosterolului obișnuit se poate face în aparatură de laborator.

În cele ce urmează, se dă schematic aspectul aparatajului preconizat de autori.

Concluzii

1. În lucrările întreprinse de către colectivul nostru, s-a realizat, în condițiile descrise, o cantitate de 2,5 g ergosterol dintr-un kg de miceliu uscat, provenit de la fabricarea penicilinei.

2. Dintr-un gram de ergosterol în soluție eterică, iradiat parțial cu raze ultraviolete, s-a obținut vitamina D_2, care — dozată în soluție uleioasă — a prezentat o concentrație de aproximativ 20 000 U.I. pe gram de ulei.

3. S-a preconizat un proces tehnologic industrial pentru extragerea ergosterolului din miceliul uscat, care prezintă următoarele avantaje:

a) dă posibilitatea unei valorificări parțiale a deșeurilor de la fabrica de antibiotice din Iași;

b) deschide perspective pentru prepararea unui produs care se importă;

c) permite obținerea de vitamină D_2 dintr-un reziduu — miceliul — care este cu mult mai ieftin decît drojdia de panificație (sursă actuală pentru vitamina D_2);

d) reziduul rămas de la extracția de ergosterol, reprezintînd circa 90% din miceliul utilizat, își păstrează în mare măsură valoarea nutritivă, astfel încît după o tratare prealabilă, poate fi folosit ca adjuvant la hrana animalelor.

Bibliografie

1. Askev — Burdellen, Proc. Roy. Soc. Seria B, 1950, 107, 76.
2. Wuidama și colab., Lieb. Ann. t. 489, p. 252.
3. Heiducka A. și colab., Zeit. Phys. Chem. 1929, 181, 15.
4. Ionescu C. N. și colab., Comunicările Acad. R.P.R., 1952, 1, 57.
5. Tulechim T. și Wawrzniak E., Pharm. Polaka, 1953, 9, 104.
6. Dubreschy A. și Kohl A., Mitt. Chem. Forsch. Inst. Wirtschaft. Oester., 1953, 7, 132.
7. Wander A., Swiss, 1944, 230, 808.
8. * * *, Bios. 766 B., 30. 63, 1/1.
9. Marinescu I., Referat tehnic pe baza practicei în U.R.S.S.

DOCUMENTARE

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

LEȘIEREA SUB PRESIUNE A MINEREURILOR SULFUROASE Leșierea sub presiune, cum și precipitarea sub presiune, reprezintă procedee simple, care servesc la obținerea metalelor neferoase. Aceste metode fac posibilă obținerea metalelor din minereuri sărace, sau din cele care, din cauza compoziției lor complexe, nu se pretează la prelucrarea pirometalurgică.

Leșierea sub presiune poate fi acidă sau alcalină. La leșierea acidă se întrebuințează, de obicei, ca agent de leșiere acid sulfuric, iar la metoda alcalină, o soluție de amoniac. În ambele procedee însă, este nevoie de prezența oxigenului, care are rolul de a oxida sulfurile, care reacționează cu el la o anumită presiune parțială. Leșierea și precipitarea sub presiune în prezența amoniacului se întrebuințează industrial în Canada, pentru obținerea nichelului sub formă de pulbere. Drept produs secundar, rezultă sulfat de amoniu. Rentabilitatea procedeului depinde, pe de o parte, de prețul amoniacului și — pe de altă parte — de debușeul sulfatului de amoniu.

Metoda de leșiere în mediu neutru a fost studiată de către cercetătorii, care au examinat leșierea sulfurilor de cupru, de mangan, de nichel, de fier, de zinc și de plumb, cum și a unor minereuri complexe, ca de exemplu un minereu australian de plumb-zinc, un minereu de cupru-zinc din Peru și un concentrat de cupru-nichel din Africa de Sud. S-a examinat influența presiunii temperaturii, timpului de reacție, a concentrației și a gradului de mărunțire. S-a lucrat în autoclave, cu o metodă de agitare îmbunătățită, folosind agitatoare verticale magnetice, fără presetupe, care au facilitat contactul intim al oxigenului cu particulele de minereu, ceea ce, la presiuni mari, este foarte dificil. Prin această agitare adecvată, s-au putut micșora foarte mult temperatura și presiunea de lucru.

Cercetările au dovedit că minereurile sulfuroase pot fi dezincrustate la temperaturi de 140—180°C și la o presiune parțială de oxigen de 20 at, independent de structura lor mineralogică.

Sulfurile de fier se deosebesc esențial de celelalte sulfuri, prin faptul că ele pot fi oxidate foarte ușor sub presiune.

Din pirită se obține sulfat feric, care se hidrolizează la temperatura reacției, scindîndu-se în acid sulfuric și în α-Fe_2O_3 pur, la concentrații de 120 g/l $Fe_2(SO_4)_3$:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2SO_4$$

$$2\,Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3\,H_2O$$

La concentrații mai mari, se precipită sulfat de fier bazic. Din cauza formării acidului sulfuric, sulfurile care conțin fier pot fi leșiate fără nici un adaos de acid, ceea ce constituie un fapt important. Soluții concentrate pot fi obținute prin repetarea leșierii de mai multe ori cu aceeași soluție, fără micșorarea puterii de dizolvare. Astfel, minereurile sărace pot fi prelucrate în mod rentabil.

Relațiile dintre solubilitatea diverșilor componenți, în funcție de temperatură și de presiune, sînt arătate în lucrarea originală.

04—1—030

METODE DE PREPARARE, REACTIVITATEA ȘI SINTERIZAREA OXIZILOR DE URANIU Cercetările descrise au avut drept scop studierea posibilităților de folosire a bioxidului de uraniu în calitate de combustibil pentru reactoarele nucleare și obținerea unui bioxid de uraniu cu o densitate cît mai mare. S-a cercetat posibilitatea de preparare a unui praf de bioxid de uraniu, care atinge la sinterizare cel puțin 90% din greutatea specifică teoretică, cunoscînd că, în mod normal, piesele sinterizate au numai 70% din densitatea posibilă.

Bioxidul de uraniu folosit la încercări a fost preparat prin reducerea trioxidului de uraniu, cu ajutorul hidrogenului ori al oxidului de carbon uscat, sau a alcoolului etilic într-o atmosferă de argon, la temperaturi cuprinse între 400 și 700°C.

Trioxidul de uraniu din comerț a fost examinat și s-a constatat că acesta conține circa 90% trioxid tip II, circa 10% α-$UO_3.H_2O$ și sub 1% U_3O_8. Prin reducerea directă a trioxidului de uraniu în starea în care a fost obținut, nu s-a putut constata vreo diferență asupra densității pieselor sinterizate, în funcție de agentul de reducere. S-au obținut în mod invariabil densități care nu depășesc 70—80% din teorie.

Prin măcinarea uscată a trioxidului de uraniu înaintea reducerii, densitatea după sinterizare a bioxidului de uraniu rezultat, a crescut numai foarte puțin. Dacă însă măcinarea a fost executată în prezența apei, 98% a fost transformat în $UO_3.H_2O$ și bioxidul de uraniu rezultat la reducere a arătat o densitate volumetrică de 95% față de cea teoretică. S-a stabilit că există o relație directă între posibilitatea de sinterizare a bioxidului de uraniu și modul de preparare, structura fizico-chimică și reactivitatea trioxidului de uraniu la hidratare, pe de o parte și între reactivitatea față de oxigen a bioxidului de uraniu obținut, pe de altă parte. Trioxidul de uraniu, care se hidratează ușor, dă la reducere un bioxid de uraniu, care obține la sinterizare o densitate ridicată.

Sinterizarea bioxidului de uraniu trebuie să aibă loc la presiunea de circa 1 400 kg/cm² și la temperatura de 1 650°C.

Examinarea prin difracție cu raze roentgen a dovedit că oxidul inactiv aparține sistemului tetragonal, iar cel activ, sistemului cubic.

Compoziția chimică a bioxidului activ corespunde formulei chimice $UO_{2,41}$ care începe să-și piardă oxigenul la încălzire la 500°C. Bioxidul inactiv are compoziția $U_{2,32}$ și nu eliberează oxigenul pînă la 700°C. Piesele sinterizate avînd densitatea cea mai ridicată sînt cele mai apropiate la proporția stoechiometrică, care corespunde formulei UO_2.

04—1—031

OBȚINEREA INDUSTRIALĂ A BORHIDRURII DE POTASIU Borhidrura de potasiu este un agent selectiv de reducere, care are posibilități multiple de utilizare în sintezele organice. Aproximativ 80—90% din producția de borhidrură de potasiu se consumă în industria farmaceutică, la fabricarea hidrocortizonei, a prednizonei, a prednisolonei și a vitaminei A. Borhidrura de potasiu, ca și cea de sodiu, este un agent selectiv de reducere pentru grupele carbonilice ale aldehidelor, cetonelor și ale halogenurilor acizilor organici; alte grupe funcționale, sau legături duble olefinice nu sînt atacate în cursul reducerii.

Faptul că borhidrura de potasiu este singura din familia hidrurilor care este complet stabilă în aer, ușurează foarte

mult executarea procesului de fabricație. Borhidrura de potasiu se fabrică cu ajutorul unei metode indirecte, prin intermediul borhidrurii de sodiu, trecînd prin mai multe faze.

În prima fază a procesului tehnologic, se prepară hidrura de sodiu, prin introducerea hidrogenului gazos, la presiunea atmosferică sau puțin ridicată, la temperatura de 200—350°C, într-o dispersie de sodiu metalic dintr-un ulei mineral. Dispersia se prepară prin introducerea sodiului topit la 100°C, într un ulei mineral, folosind un agitator cu 8 000 rot/min. Rezultă o dispersie de hidrură de sodiu în ulei, de circa 25%, care se întrebuințează în a doua fază a procedeului, la prepararea borhidrurii de sodiu din borat de metil, reacția fiind următoarea :

$$4\ NaH + B(OCH_3)_3 \rightarrow NaBH_4 + 3NaOCH_3.$$

Această reacție are loc la 250—270°C și dă un randament de 95%. Ca produs secundar, se formează metoxid de sodiu. Amestecul de reacție se tratează cu apă, pentru descompunerea metoxidului de sodiu, obținîndu-se hidroxid de sodiu și alcool metilic, cu un randament de 100%, conform reacției :

$$3\ NaOCH_3 + 3\ H_2O \rightarrow 3\ NaOH + 3\ CH_3OH.$$

Această reacție arată că 75% din metalul alcalin folosit se transformă în hidroxid, ceea ce, în cazul fabricării borhidrurii de sodiu, este acceptabil, dar este prohibit în cazul compusului de potasiu, cesiu sau rubidiu, din cauza prețului de cost ridicat al acestor metale, ceea ce determină — de altfel — prepararea borhidrurii de potasiu printr-o metodă indirectă. Pe de altă parte, potasiul ne fiind destul de reactiv, ar fi nevoie să se lucreze cu un exces de hidrură.

După scindarea metoxidului de sodiu, amestecul de reacție constă în două faze : 70% fază uleioasă și 30% fază apoasă. Uleiul se reciclează după regenerare. Soluția apoasă-metanolică, care conține borhidrură de sodiu și sodă caustică, se pompează într-un cristalizor, unde i se adaugă o cantitate stoechiometrică de hidroxid de potasiu, sub formă de soluție 50%. Se formează borhidrura de potasiu, cu un randament de 85—90%, conform reacției :

$$NaBH_4 + KOH \rightarrow KBH_4 + NaOH.$$

Cristalele de borhidrură de potasiu se centrifughează și se usucă în vid. Produsul obținut are o puritate de peste 98%.

04—1—032

LEȘIEREA MINEREURILOR SULFUROASE CU AJUTORUL MICROORGANISMELOR

Recuperarea metalelor din minereuri sărace constituie o problemă importantă.Prin lucrări recente, s-a dovedit că minereurile sulfurice de fier și de cupru pot fi oxidate și apoi leșiate cu ajutorul bacteriilor autotrofe. Cuprul intrat în soluție poate fi precipitat cu fier. Pe baza acestor lucrări, s-a încercat în laborator oxidarea molibdenitei, MoS_2, din reziduurile de minereuri, folosind bacterii autotrofe.

S-a putut dovedi că oxidarea molibdenitei cu ajutorul microorganismelor este mult mai rapidă decît în lipsa acestora. Prezența fierului accelerează oxidarea microbiologică a molibdenitei, iar în prezența molibdenitei viteza de oxidare a minereurilor de cupru sulfurice crește considerabil, ele fiind oxidate selectiv de către microorganisme. Leșierea depinde și de dimensiunile minereurilor. Prin oxidarea microbiologică, molibdenita se transformă în acid sulfuric și în acid molibdenic, H_2MoO_4. Bacteriile autotrofe au nevoie de oxigen și de bioxid de carbon, iar energia lor de creștere rezultă din oxidarea sulfurilor.

04—1—033

ELIMINAREA IMPURITĂȚILOR RADIOACTIVE DIN APĂ CU AJUTORUL RĂȘINILOR SCHIMBĂTOARE DE IONI

Apa contaminată cu material radioactiv poate fi purificată cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni, fie în coloane, fie sub formă de nămol adăugat la apă. Drept impurități radioactive, au fost încercați următorii izotopi : ^{140}Ba, ^{140}La, ^{115}Cd, $^{141-144}Ce$, ^{144}Pr, ^{137}Cs, ^{157}Ba, ^{131}J, ^{32}P, ^{90}Sr, ^{90}Y, ^{106}Ru, ^{182}Ta, ^{95}Zr, ^{95}Nb.

Un timp de contact de 15 minute între apă și schimbătorul de ioni a fost suficient pentru eliminarea radioactivității din apă, care, în felul acesta, a devenit potabilă. Tratarea apei în mod discontinuu cu schimbător este mai simplă și mai rapidă decît trecerea ei continuă printr-o coloană, dar este mai puțin eficace.

04—1—034

FOLOSIREA AMINELOR SUPERIOARE LA EXTRAGEREA ACIZILOR DIN SOLUȚII

Soluțiile aminelor superioare sînt foarte adecvate extracției acizilor minerali, a anumitor acizi organici și a acizilor anorganici complecși.

Pe baza acestui fapt, s-a elaborat o nouă metodă de extracție în fază lichid-lichid. S-a putut executa, cu ajutorul acestei metode, extracția unor combinații complexe anionice de poloniu, de plutoniu, de uraniu, de zirconiu, de hafniu și de protactiniu. Există o analogie strictă între rășinile schimbătoare de anioni și soluțiile aminelor superioare. Sărurile aminelor superioare sînt insolubile în apă, însă se dizolvă foarte ușor în cloroform. Pentru încercări, s-au întrebuințat, ca fiind cele mai potrivite, tri-*n*-benzilamină și metil-di-*n*-octilamină.

Cu ajutorul acestei metode, se poate separa rapid zinc de cobalt, mangan, nichel și fier și zinc, cobalt și fier de alte elemente metalice, care nu formează compuși complecși anionici cu cloruri. Uraniul poate fi ușor extras din mai mulți acizi diluați, ca de exemplu, acid sulfuric, hidrocloric, azotic, fosforic, acetic, hidrofluoric, oxalic, formic, cu o soluție de metil-di-*n*-octilamină în xilen. O soluție 5% de metil-di-*n*-octilamină în tricloretilenă poate fi folosită la extracția protactiniului dintr-o soluție diluată de acid fosforic.

04—1—035

INMAGAZINAREA HIDROGENULUI LICHID

A fost rezolvată problema înmagazinării hidrogenului lichid, fără instalații costisitoare de generare de frig, printr-o metodă foarte simplă.

Se știe că, în mod normal, hidrogenul este constituit din 75% modificație hidrogen orto și 25% hidrogen para. Hidrogenul orto este nestabil la temperaturi joase și se transformă spontan în modificație para, prin emitere de căldură. Avînd în vedere că acest proces de transformare durează un timp îndelungat, neutralizarea căldurii degajate trebuie să aibă loc prin răcire continuă.

S-a observat că acest inconvenient poate fi ușor înlăturat prin trecerea hidrogenului lichefiat printr-un catalizator de oxihidrat feric. În acest caz, din cauza susceptibilității magnetice ridicate și a suprafeței interne foarte mari a oxihidratului, modificația orto se transformă — în cea mai mare parte — în modificație para, rezultînd un hidrogen lichefiat cu un conținut de 95% hidrogen para.

Acest hidrogen bogat în modificație para poate fi păstrat fără pierderi importante, în recipienți obișnuiți Dewar.

04—1—036

OBȚINEREA SILICATULUI DE CALCIU

Silicatul de calciu se obține prin reacția dintre $CaCl_2$ și un silicat alcalin. Precipitatul se menține la o temperatură între 40 și 200—250°C, în autoclavă, în soluție apoasă, conținînd dizolvată o clorură metalică.

Se recomandă utilizarea clorurii de calciu cu o concentrație de Ca de $\geqslant 1\%$ din greutatea soluției apoase.

Se pot utiliza, de asemenea, clorură de Mg, Sr, Ba, Al și Cu. Durata încălzirii variază între 50 ore la 50°C și 5 ore la 100°C. Produsul obținut se utilizează ca pigment.

04—1—037

Chimie Organică

PROCEDEU DE OBȚINERE A 2-AMINOTIAZOLULUI

Se propune un procedeu de obținere a 2-aminotiazolului prin condensarea cu tiouree solidă a dimerului cristalin al aldehidei cloracetice. Produsul de condensare se neutralizează cu o substanță alcalină solidă, după care 2-aminotiazolul se extrage, prin metoda cunoscută, cu un solvent organic.

Se propune o variantă, după care produsul de condensare se neutralizează cu soluție alcalină de 40—50 %, apoi produsul brut (2-aminotiazol) se separă prin filtrare și spălare cu apă.

04—2—010

FENOL PUR Se obține fenol practic liber de sulf, prin tratarea fenolului brut, obținut prin fuziunea alcalină a acidului benzensulfonic, cu 1 % dintr-un agent de oxidare ($KMnO_4$, $Na_2B_4O_7$, $K_2S_2O_8$, H_2O_2, BaO_2, O_2, sau gaze cu conținut de O_2), la temperatura de 50°C și prin distilarea ulterioară a produsului oxidat.

Conținutul de S al fenolului purificat este de 0,0002—0,0003 %.

04—2—011

CATALIZATOR PENTRU FABRICAREA ACETALDEHIDEI În procesul catalitic de fabricare a acetaldehidei prin oxidarea C_2H_4, se utilizează drept catalizator Ag activat prin oxizi de Ti, Th, V, Cr, Mo, W sau Mn, pe suport din cărbune activ.

Astfel, în Ag_2CO_3, în forma unei paste voluminoase, se incorporează 10 % în greutate $AgCr_2O_4$ și se amestecă, în vederea unei distribuiri omogene.

Masa se introduce în cărbune activ și se încălzește la 275°C, într-un curent de H. La temperatura de 225—75°C, dacă se trece peste catalizator un amestec gazos format din 40 % volum CO_2, 20 % volum C_2H_4 și 8 % volum aer, se formează acetaldehidă și alcool etilic. Produsele lichide sînt separate în mod uzual, iar gazele nereacționate sînt reciclate.

04—2—012

OBȚINEREA HIDROCARBURILOR CLORURATE Se brevetează obținerea hidrocarburilor clorurate prin reacția dintre NH_4Cl și derivați organici, în special alcooli alifatici inferiori, în prezența unui catalizator ca — de exemplu — Al_2O_3. În catalizatorul fluidizat de exemplu cu gaze inerte, ca N_2, se suspendă NH_4Cl, acest amestec fiind apoi reacționat la 250—500°C în zona de reacție.

04—2—013

PROCEDEU DE OBȚINERE A NEGRULUI DE FUM SOLID, GRANULAT Procedeul constă în trecerea hidrocarburilor în fază gazoasă printr-o masă de negru de fum granulată, poroasă, în strat fluidizat, într-un spațiu închis, la o temperatură de peste 760°C. În aceste condiții, hidrocarburile disociază pînă la negru de fum și carbon lucios, ce se depune pe suprafața particulelor individuale de negru de fum granulat. Drept hidrocarbură, se utilizează gaz metan sau vapori de produse petroliere. În procesul descris, are loc mărirea densității negrului de fum, de la 0,19 — 0,44 kg/l la 0,48—0,96 kg/l cum și prin modificarea colorării înspre cenușiu.

04—2—014

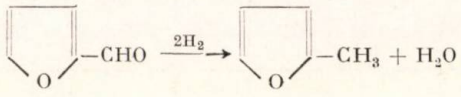
OBȚINEREA ȘI RECUPERAREA TRICLORETILENEI Se brevetează un procedeu de obținere și de recuperare a tricloretilenei, constînd în tratarea cu lapte de var adus la un *p*H de 11—12 a unor amestecuri de hidrocarburi clorurate, care conțin tricloretilenă. Tricloretilena formată se antrenează cu vapori de apă și o anumită parte a nămolului de var se adaugă la o nouă șarjă.

Prin faptul că se evită un *p*H mai mare de 12, se reduce în cea mai mare măsură posibilitatea de formare a exploziilor datorite dicloracetilenei, așa încît recuperarea tricloretilenei se realizează fără pericol.

04—2—015

CERCETĂRI RECENTE ASUPRA CHIMIEI FURANULUI IN UNGARIA În această lucrare, se prezintă, în special, sinteza derivaților hidrogenați ai furfurolului, cum și compușii alifatici importanți, care prin diferite căi, pot fi obținuți din aceștia.

Metilfuranul poate fi obținut prin hidrogenarea furfurolului în fază gazoasă. Reacția ce are loc este următoarea:

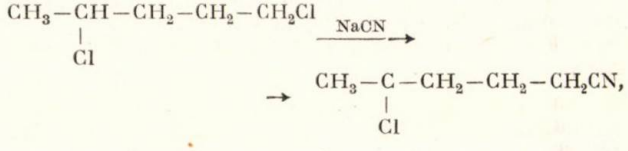


Drept catalizator, s-a utilizat cromit de cupru pe oxid de aluminiu, la 200—300°C, la un raport de hidrogen-furfurol de 15 : 1. Producerea metilfuranului a fost realizată într-o instalație pilot, care a funcționat în mod satisfăcător. Metilfuranul poate fi transformat în piperilenă (pentadien-1,3), care poate servi la fabricarea cauciucului sintetic.

Prin hidrogenarea metilfuranului cu ajutorul nichelului Raney la presiunea de 80 at și la temperatura de 120—130°C acesta se transformă, cu un randament de circa 80 %, în tetrahidrometilfuran. Folosind un catalizator nichel-aluminiu, în proces continuu, lucrînd în fază gazoasă la 130—140°C, cu un raport molar 25 : 1 între hidrogen și metilfuran, s-a obținut tetrahidrometilfuran, cu un randament de 70 %. S-au format, ca produse secundare, în cantități relativ mari, 2-pentanol și 2-pentanonă.

S-au examinat posibilitățile de deschidere clorurantă a nucleului furanic, în vederea obținerii clorpentanolilor și a diclorbutanului, cu ajutorul acidului clorhidric. S-a studiat, de asemenea, mecanismul de reacție în funcție de catalizatorul folosit si s-au indicat randamentele obținute. Aceste încercări au fost executate asupra tetrahidrofuranului și asupra tetrahidrometilfuranului.

Din dicloralcanii rezultați, se pot obține nitrili. Prepararea adiponitrilului din 1,4-diclorbutan este bine cunoscută. Autorii au sintetizat din 1,4-diclorpentan (din tetrahidrometilfuran), cu ajutorul cianurii de sodiu în soluție de eter metilic al etilenglicolului, 2-clor-capro-5-nitril, conform reacției:



cu un randament de circa 40 %.

04—2—016

RELAȚIA DINTRE STRUCTURA CHIMICĂ A COMPUȘILOR ORGANICI ȘI PUNCTUL LOR DE FIERBERE S a stabilit o relație între structura chimică a compușilor organici și punctul lor de fierbere, pe baza căreia punctele de fierbere ale unor clase de compuși organici pot fi calculate prin formula:

$$E = \frac{\log N - A}{B},$$

în care:

E este punctul de fierbere;

N — o valoare cifrică calculată;

A și B — constantele caracteristice ale anumitor clase de compuși.

Această formulă dă rezultate exacte, sau aproape exacte, pentru următoarele clase de compuși: hidrocarburi saturate, liniare și ramificate, olefinice și acetilenice, derivați clorurați ai hidrocarburilor saturate, alcooli, eteri. esteri și acizi organici.

Constantele A și B au următoarele valori:

	A	B
Hidrocarburi	0,903	0,0014
Derivați clorurați	0,903	0,0014
Alcooli	1,021	0,0013
Eteri	0,907	0,0014
Acizi	0,6588	0,0020
Esteri	0,9137	0,0014

Valoarea lui N se calculează pe baza următoarelor date :

$-CH_3$	$-CH_2-$	$-\overset{|}{\underset{|}{CH}}$	$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$	$=CH_2$	$=CH-$	$=\overset{|}{\underset{|}{C}}-$	$\equiv CH$	$\equiv C-$
+3	+1	−1,3	−3,7	+2,84	+0,98	−0,92	+3,05	+1,10

şi eventual :

$-CH_2Cl$	$-CH_2OH$	$-CO-$	$-COOH$	$-COO-$
+5,35	+9,85	+4,85	+4,70	+3,00

Pe baza celor de mai sus, punctul de topire — de exemplu — al acidului metil-4-pentanoic,

$$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-COOH$$

se va calcula în felul următor :

$$\begin{aligned} 2\ -CH_3 &= +\ 6,0 \\ 2\ -CH_2- &= +\ 2,0 \\ 1\ -CH- &= -\ 1,3 \\ 1\ -COOH &= +\ 4,7 \\ &\overline{\quad +\ 11,4} \end{aligned}$$

$$E = \frac{\log . 11,4 - 0,6588}{0,002} = 199°C$$

Punctul de fierbere al acestui acid, conform indicaţiilor din literatura de specialitate, este 200°C.

Pentru compuşii ciclici nu s-a putut stabili încă nici o formulă.

04—2—017

IZOMERIZAREA ŞI DEHIDROGENAREA HIDROCARBURILOR NAFTENICE Un catalizator preparat dintr-un suport relativ inert, care conţine 0,05—1% platină şi cîte 0,16 molecule de fluorură de aluminiu şi $Al(BF_4)_3$ pe kg catalizator, serveşte atît la izomerizarea cît şi la dehidrogenarea şi transformarea hidrocarburilor naftenice în hidrocarburi aromatice, ca — de exemplu — a metilciclopentanului în benzen.

04—2—018

OBŢINEREA ALCOOLILOR DIN OLEFINE Borhidrura de sodiu reacţionează cu olefinele, ca — de exemplu — etilena, penten-1, penten-2, ciclohexan şi stiren, la temperatura de 25°C. Se formează trialchilborane, cu un randament de 90%. Acestea pot fi oxidate în esterii respectivi ai acidului boric, care apoi dau — prin hidroliză — alcooli. Randamentele, socotite după hidrocarburile olefinice intrate în reacţie, se cifrează la 70—90%. Reacţia poate fi executată fără izolarea compuşilor intermediari.

04—2—019

HEXAMETILENTETRAMINA Se obţine hexametilentetramină în stare solidă, sau sub formă de soluţie concentrată cu randamente mari şi fără încălzire, dacă se introduc gazele de la reactorul de sinteză al formaldehidei în apă, împreună cu amoniac gazos. Din cauza căldurii de reacţie, apa se evaporă parţial şi hexametilentetramina se precipită din soluţie. Randamentul este aproape cantitativ şi nu se pierde mai mult amoniac decît 1%.

04—2—020

ACIZI ALIFATICI INFERIORI Acizi alifatici cu 1 pînă la 4 atomi de carbon se obţin prin oxidarea hidrocarburilor alifatice din seria C_4-C_8, în fază lichidă, cu gaze care conţin oxigen, în prezenţa catalizatorilor.

De exemplu, 1,5 l n-heptan, în care s-a dizolvat 0,01% mangan sub formă de naftenat, se oxidează cu aer, la 160°C, rezultînd (calculat pe 100 g n-heptan) 3,3 g acid formic, 27,5 g acid acetic, 9,9 g acid propionic şi 6,8 g acid butiric.

04—2—021

GUANIDINA Sulfatul de guanidină sau sulfamatul de guanidină poate fi obţinut direct, la temperaturi şi presiuni moderate, din bioxid de sulf, bioxid de carbon şi din amoniac, în fază gazoasă. La temperaturi de 300—400°C se formează sulfat, $HN=C(NH_2)_2.H_2SO_4$, iar la 225—280°C se formează sulfamat de guanidină $HN=C(NH_2)_2.\ SO_3H.NH_2$. Proporţia între $CO_2 : SO_2 : NH_3$ este de 1 : 3 : 7. Presiunea de lucru este de 13—28 at.

04—2—022

O NOUĂ METODĂ DE PREPARARE A TETRAETILULUI DE PLUMB S-a descoperit o nouă metodă de preparare a tetraetilului de plumb, complet diferită de metodele cunoscute pînă în prezent. La această metodă, se întrebuinţează compuşi de plumb, ca de exemplu sulfat, oxid, acetat sau alte săruri de plumb organice sau anorganice, cu excepţia halogenurilor de plumb şi a compuşilor organo-metalici, ca de exemplu trietil-aluminiu, zinc-dietil sau etil-sodiu. Noul procedeu lucrează în condiţii uşoare, fără presiune şi la temperaturi care variază între −24 şi 100°C. Se obţin randamente foarte bune, în anumite cazuri chiar 100%.

Reacţia dintre compusul de plumb şi compusul organometalic are loc într-un solvent, de exemplu o hidrocarbură, o hidrocarbură clorurată, un ester, un eter sau o amină. Sărurile organice ale plumbului sînt mai active decît cele anorganice. Formiatul de plumb cu zinc-dietil, în soluţie de toluen, la 111°C timp de 1 1/2 ore, dă un randament de 95% tetraetil de plumb, iar formiatul de plumb şi etil-sodiu în heptan dă un randament de 100%. Chiar şi sulfura de plumb, atît de inertă din punct de vedere chimic, dă — cu un amestec de etil-litiu şi etil-sodiu, la 25°C, timp de 4 1/2 ore — un randament de 81% în tetraetil de plumb.

Aceste randamente sînt mult superioare randamentelor obţinute pînă în prezent, lucrînd după metoda veche cu aliajul plumb-sodiu şi clorură de etil. În multe cazuri, aluminiul, zincul, sau sodiul folosit la noua metodă pot fi recuperaţi şi reutilizaţi.

04—2—023

UN NOU NUCLEU HETEROCICLIC Un nou nucleu heterociclic cu trei membri, denumit oxaziran, poate fi obţinut prin oxidarea iminelor cu acid peracetic, conform reacţiei :

$$R_2C=NR \xrightarrow{CH_3COOOH} R_2C\overset{O}{\diagup\!\diagdown}NR$$

Oxaziranii sînt înrudiţi cu peroxizii organici şi, ca atare, pot fi determinaţi prin titrare iodometrică.

Oxaziranii pot fi utili în sinteze organice, ca — de exemplu — agenţi de oxidare selectivi, ca produse intermediare pentru obţinerea aminelor secundare greu accesibile, ca produse intermediare la prepararea terţiar-alchil-hidroxilaminelor, drept catalizatori de polimerizare, pentru generarea radicalilor alchilici complecşi în soluţie, etc. Ca agent de oxidare, oxaziranii transformă bromura de fenil-magneziu în fenol şi aminele în aminooxizi.

Din punctul de vedere al structurii, oxaziranii sînt consideraţi drept „tautomeri electronici" ai nitronilor şi ai amidelor izomeri. Astfel, ei pot fi izomerizaţi fie în nitroni, fie în amide ; de exemplu 3-fenol-oxaziranii se transformă prin izomerizare termică cantitativ în nitroni, iar prin hidroliză se formează benzaldehidă şi β-alchil-hidroxilamină.

În prezenţa acizilor, nucleul oxaziranic se deschide. În general, nu reacţionează cu baze, decît în cazul cînd substituentul în poziţia 2 este o grupă metilenică sau un atom de carbon metilenic. Prin piroliză în fază de vapori, oxaziranii dau amide.

04—2—024

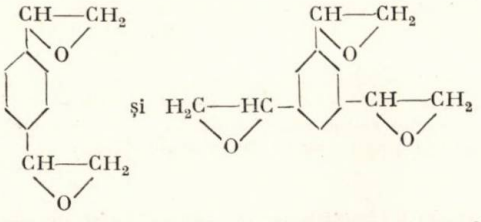
ALCHILAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE Se obţine butilbenzen secundar şi di-sec.-butilbenzen dintr-un amestec de benzen, tri-*n*-butilborat $B(OC_4H_9)_3$ şi clorură de aluminiu, prin încălzire la 100°C, timp de cinci ore. În mod similar, s-au obţinut terţiar-butilbenzen şi di-terţiar-butilbenzen din tri-izobutilborat.

Din benzen şi trialilborat, s-au obţinut 1,2-difenilpropan şi cantităţi mici de izopropilbenzen, iar din toluen şi trialilborat s-a obţinut 1,2-ditolil propan.

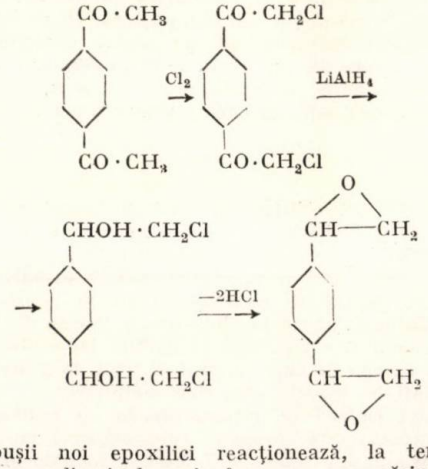
$B(OCH_2.CH_2Cl)$ dă cu benzen dibenzil, 1,2-di-*m*-tolil etan cu toluen şi 1,2-dixilil-etan cu *m*-xilen.

04—2—025

DI- ŞI TRIEPOXIDE AROMATICE Compuşii epoxilici, folosiţi pînă în prezent în industria răşinilor epoxilice, conţin grupe epoxilice legate de nucleul aromatic prin intermediul unui atom de oxigen. Autorii au reuşit prepararea compuşilor poliepoxilici, unde grupele epoxilice sînt direct legate de nucleul benzenic :



Aceşti compuşi, necunoscuţi pînă în prezent, se obţin din compuşii polivinilici respectivi, prin intermediul cetonelor clorurate, conform schemei :



Compuşii noi epoxilici reacţionează, la temperatura camerei, cu poliaminele, prin formarea unor răşini incolore. Cu glicolii se formează eteri macromoleculari.

04—2—026

HEXACLORBENZEN DIN HEXACLORCICLOHEXAN Hexaclorciclohexanul se tratează la temperatură ridicată, în prezenţa unui catalizator fluidizat, preparat din clorură cuprică, oxid de aluminiu şi clorură de potasiu, cu un exces de oxigen. Aerul saturat cu vapori de hexaclorciclohexan trece într-un reactor şi antrenează catalizatorul fin divizat. Produsul obţinut de la oxidare conţine 95 % hexaclorbenzen. Randamentul se cifrează la 55 %.

04—2—027

Chimie Analitică

TITRAREA POTENŢIOMETRICĂ A HIDROPEROXIZILOR ŞI A PERACIZILOR ÎN MEDIU NEAPOS Hidroperoxizii şi peracizii au fost determinaţi prin titrare potenţiometrică cu amino-metoxid de sodiu, în etilen-diamină anhidră. Titrarea se execută într-un pahar de 200 ml (pentru o probă de 50 ml) închis, prevăzut cu agitare magnetică, folosind un electrod de stibiu. Un alt electrod de stibiu este montat în interiorul biuretei. Se titrează cu o soluţie de 0,25 *n* amino-metoxid de sodiu, cu excluderea bioxidului de carbon.

Apa oxigenată, hidroperoxidul de etilenă, hidroperoxidul de ciclohexanol şi acidul peracetic se pot determina cu o exactitate de ± 2 %. Hidroperoxizii terţiari nu pot fi titraţi astfel, deoarece ei au o aciditate prea slabă. Prezenţa unui conţinut de pînă la 1 % apă este încă admisibilă însă, în acest caz, punctele de echivalenţă sînt mai puţin pronunţate.

04—3—015

DETERMINAREA FOTOMETRICĂ A ACETONEI ŞI A UNOR CETONE METILICE Acetona, metil-etilcetona, metil-propilcetona, acetil-acetona etc. pot fi determinate prin transformarea lor în bromoform şi colorarea în roşu a bromoformului cu piridină. Drept agent de bromare, se întrebuinţează hipobromit de sodiu. Acetona se transformă cantitativ în bromoform, celelalte cetone metilice se transformă numai parţial în bromoform, cu randamente de 77—94 %, însă aceste cifre sînt reproductibile. Pentru evitarea pierderilor de bromoform se lucrează la o temperatură de 15—25°C. Formarea coloraţiei cu ajutorul piridinei are loc cel mai avantajos la 50°C. La 0°C, coloraţia rămîne neschimbată timp de 60 de minute. iar la 20°C, circa 15 minute.

Legea lui Beer este valabilă la acetonă, la cantităţi de 0—250 γ, iar pentru celelalte cetone metilice, la 0—500 γ.

Prezenţa formaldehidei, a metanolului, a *n*-propanolului, şi a *n*-butanolului, nu deranjează reacţia, însă combinaţiile care conţin grupele CH_3CO- şi $CH_3CH(OH)-$, ca de exemplu alcoolul etilic, izobutanolul, acetaldehida, trebuie excluse.

Determinarea se execută în modul următor :

La 5 ml soluţie de analizat, se adaugă 5 ml soluţie de hipobromit (preparată prin amestecare de 10 ml soluţie de hidroxid de sodiu 40 % şi 100 ml de apă de brom saturată), se lasă în repaus timp de 5—10 miuute la temperatura camerii, se elimină excesul de hipobromit cu 1 ml soluţie de tiosulfat de sodiu 10 % şi se adaugă la această soluţie incoloră 10 ml piridină.

Vasul închis, care conţine proba, se ţine pe baia de apă timp de 20 de minute la 50±1°C şi se răceşte brusc, dacă este posibil cu gheaţă. Intensitatea coloraţiei se măsoară (cu filtru verde) la circa 530 mμ. Se execută concomitent şi o probă oarbă pentru reactivii folosiţi.

04—3—016

DETERMINAREA CANTITATIVĂ A FORMALDEHIDEI ŞI A POLIOXIMETILENEI ÎN AMESTEC Determinarea cantitativă a formaldehidei şi a polioximetilenei (paraformaldehidei) în amestec este dificilă, deoarece paraformaldehida se depolimerizează uşor, transformîndu-se în formaldehidă.

La metoda elaborată de autor se determină mai întîi direct formaldehida cu dimedonă, după o variantă proprie şi apoi se determină — după metoda Romijn — cantitatea totală de formaldehidă şi de paraformaldehidă. Condensarea formaldehidei cu dimedona are loc la $pH \leq 4{,}6$; formal-dimedona precipitată se filtrează şi se determină alcacidimetric cu o soluţie de hidroxid de sodiu.

In aceste condiţii, paraformaldehida nu se depolimerizează de loc.

La determinarea simultană a formaldehidei şi paraformaldehidei după Romijn, soluţia alcalină se oxidează cu iod şi excesul de iod se retitrează cu o soluţie de tiosulfat de sodiu.

Metoda de mai sus a fost examinată practic şi a dat rezultate bune.

04—3—017

DETERMINAREA ARIL-AMIDELOR Aril-amidele acidului 3-hidroxi-2-naftoic şi ale compuşilor similari, ca de exemplu, anilida acidului salicilic, se determină volumetric în modul următor :

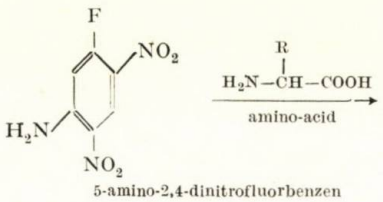
La o probă de 0,1±0,05 g se adaugă 5 ml alcool etilic şi se dizolvă prin adăugare de 2 ml soluţie de hidroxid de sodiu 2,5 *n* şi 50 ml apă. Soluţia se introduce într un balon cotat de 100 ml şi se completează pînă la semn. La 10 ml din

această soluție, se adaugă 50 ml apă, sau 50 ml alcool etilic 95% și se titrează cu o soluție de acid clorhidric 0,05 *n* pînă la virarea culorii indicatorului. Drept indicator, se întrebuințează la titrarea apoasă fenolftaleina, iar în cazul titrării în soluție alcoolică, albastru de alcali 6B. Atît apa, cît și alcoolul, trebuie să fie neutralizați înaintea folosirii cu NaOH 0,01 *n* față de indicatorul respectiv. Exactitatea metodei este de ±1 %.

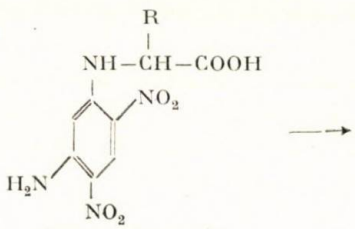
04—3—018

UN NOU REACTIV PENTRU AMINOACIZI 5-Amino-2,4-dinitro-fluorbenzenul este un nou reactiv care servește la identificarea aminoacizilor. Acesta reacționează în prezența carbonatului sau bicarbonatului de sodiu, cu grupele amino libere ale aminoacizilor și formează derivați dinitro-amino-fenilici, ușor cristalizabili.

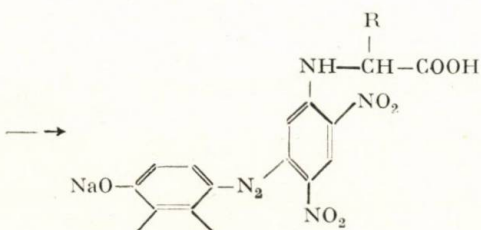
Prin faptul că noul compus are o grupă aminică, derivații rezultați cu aminoacizi pot fi diazotați și cuplați, de exemplu cu α-naftol :



5-amino-2,4-dinitrofluorbenzen



Produsul de condensare



Colorantul azoic

Prin diazotare și cuplare, se obțin coloranți azoici intens colorați, care pot fi obținuți și pe cromatograme pe hîrtie și care pot fi folosiți la determinarea cantitativă a aminoacizilor prin colorimetrie, sau prin spectro-fotometrie.

5-Amino-2,4-dinitro-fluorbenzenul se poate obține prin nitrarea 3-fluor-acetanilidei și prin dezacetilarea compusului rezultat.

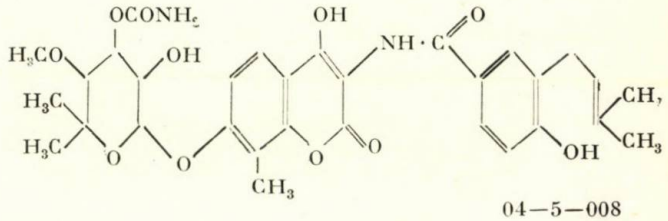
04—3—019

Biochimie și medicamente

NOU MEDICAMENT SULFAMIDIC A fost pus în comerț un nou medicament sulfamidic, denumit Kynex, care — din punct de vedere chimic — este sulfametoxi-piridiazină. Acest medicament prezintă avantajul că o doză zilnică de două comprimate a 0,5 g este suficientă pentru menținerea unei concentrații eficace în sînge, ceea ce cu alți compuși sulfamidici nu se poate obține, decît în cazul administrării în doze de patru ori mai mari.

04—5—007

STRUCTURA CHIMICĂ A SUBSTANȚEI ANTIBIOTICE NOVOBIOCINĂ Novobiocina a fost izolată din microorganismul Streptomyces niveus și are o acțiune antibacteriană importantă. Molecula novobiocinei poate fi scindată, fie prin alcooliza în mediu acid, fie prin acetoliza cu anhidridă acetică, în trei părți, și anume : o parte zahăr, un derivat cumarinic și un derivat al acidului benzoic. Pe baza acestui fapt, structura chimică a novobiocinei a fost formulată în modul următor :



04—5—008

γ-GLOBULINA MĂREȘTE EFICACITATEA CLOROMICETINEI Prin administrarea simultană a cloromicetinei cu γ-globulină, s-au obținut rezultate terapeutice foarte bune la infecțiile care nu s-au putut trata pe altă cale. Se pare că γ-globulina mărește rezistența organismului, ajutînd — în felul acesta — efectul compusului antibiotic. Acțiunea curativă a cloromicetinei a fost mărită de circa 50 de ori.

04—5—009

NOU COMPUS ANTIDIABETIC A fost sintetizat un nou compus, clorhidratul fenilformamidinil-iminoureei, care se pare că poate înlocui insulina prin administrare bucală. Acest nou compus, spre deosebire de alți compuși cu efect similar, nu este un derivat sulfamidic și are efecte secundare slabe. Încercările clinice au arătat că noul produs este eficace în 86% dintre cazurile încercate și că, în plus, dă rezultate bune în anumite cazuri în care insulina nu a avut nici un efect.

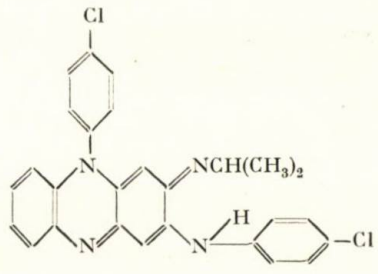
04—5—010

HORMON DE CREȘTERE MARCAT CU CARBON RADIOACTIV A fost sintetizat acidul 3-indolil-acetic, marcat cu carbon radioactiv ^{14}C, în nucleul benzenic, pentru scopuri de cercetare a metabolismului plantelor. Pînă în prezent, nu a fost accesibil decît un acid indolil-acetic, marcat fie la nivelul grupei carbonil, fie la atomul de carbon în poziție α, fie la atomul de carbon pe lîngă atomul de azot, însă acești atomi sînt scindați în cursul proceselor metabolice.

La noua sinteză se întrebuințează ca materie primă anilină marcată cu ^{14}C. Aceasta se diazotizează, iar compusul diazoic obținut se reduce, obținîndu-se fenilhidrazina. Prin condensarea fenilhidrazinei cu acid α-cetoglutanic și prin decarboxilarea și ciclizarea compusului intermediar, se formează acidul 3-indolil-acetic marcat în nucleul benzenic, cu un randament de circa 70%.

04—5—911

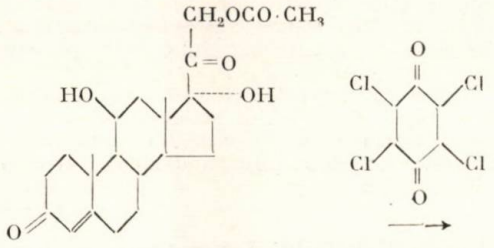
NOI AGENȚI ANTITUBERCULOTICI Cercetările au arătat că o serie de compuși fenazinici au o activitate antituberculotică. Cel mai eficace dintre compușii sintetizați este următorul :



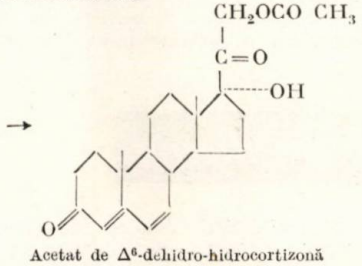
Acest compus s-a dovedit a fi mai eficace în tuberculoza șoarecilor decît izoniazida și, ca atare, poate fi folosit și la tratamentul microbilor rezistenți față de aceasta.

04—5—012

NOUĂ METODĂ DE DEHIDROGENARE A COMPUȘILOR STEROIZI S-a elaborat o nouă metodă de dehidrogenare a compușilor steroizi, care folosește ca agent de dehidrogenare cloranil. Se obțin compuși dehidrogenați, cu o legătură dublă între atomii de carbon 6 și 7. Reacția are loc într-o soluție de xilen sau de alcool terțiar butilic, sub reflux. Cu ajutorul acestei reacții, s-a obținut, de exemplu, din hidrocortizonă Δ^6-dehidro-hidrocortizonă, conform reacției :



Acetat de hidrocortizonă

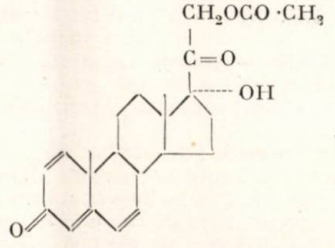


Acetat de Δ^6-dehidro-hidrocortizonă

Compușii obținuți prin această metodă din hidrocortizonă, prednizonă, prednizolonă și compușii analogi, fluorurați în poziție 9-α, au acțiune glucocorticoidă și antiinflamatorică.

Această reacție de dehidrogenare este selectivă și poate fi aplicată numai la cetosteroide Δ^4-3 nu și la tipul Δ^7 sau $\Delta^{5,16}$. Randamentele se cifrează la circa 80 %. Spre deosebire de alți agenți de oxidare, cloranilul nu are efect asupra grupelor substituente ale moleculei.

Dacă se lucrează cu un exces mare de cloranil, în soluție de alcool amilic, sau de alcool amilic secundar, dehidrogenarea merge mai departe, formîndu-se încă o dublă legătură în poziția 1. În felul acesta, se obține din hidrocortizonă, Δ^6-dehidro-hidrocortizonă sau prednisolonă $\Delta^{1,6}$-bisdehidro-hidrocortizonă :



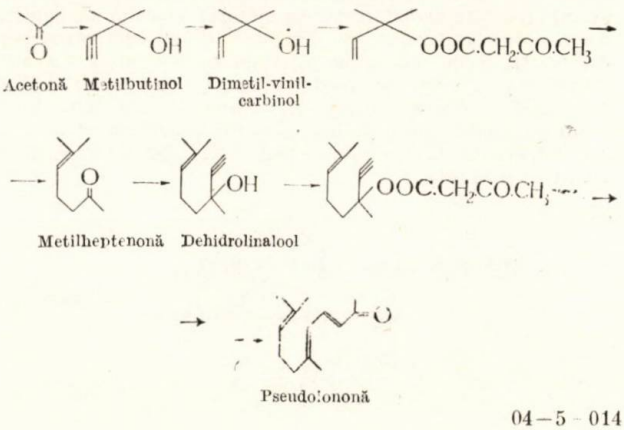
Prin această nouă metodă s-au putut obține, într-o singură fază, compuși care pînă acum nu se puteau obține decît cu ajutorul unor sinteze în mai multe faze.

04—5—013

SINTEZA INDUSTRIALĂ TOTALĂ A VITAMINELOR A ȘI E Pînă în prezent, vitaminele A și *E*, și β-carotina au fost fabricate printr-o sinteză parțială, folosind drept materie primă citral, care se obține din surse naturale. Noul procedeu pornește de la acetonă și acetilenă, care dau în amoniac lichid metilbutinol. Acesta se hidrogenează parțial cu ajutorul unui catalizator de paladiu, pe un suport de carbonat de calciu și dezactivat cu plumb, rezultînd dimetil-vinil-carbinol, care — prin condensare cu dicetenă și piroliză — dă metilheptenonă. Această cetonă se condensează din nou cu acetilenă, după care se condensează iarăși cu dicetenă, iar produsul rezultat se supune pirolizei. Se obține pseudoiononă, cu un randament — față de acetona și acetilena întrebuințate — de 35 %.

La sinteza veche, citralul obținut din ulei de lemongras a fost condensat cu acetonă, rezultînd aceeași pseudoiononă. De aici, sinteza merge mai departe, după metode cunoscute : pseudoionona se transformă, fie direct în vitamina E, fie în β-iononă, din care se prepară apoi vitamina A și β-carotină.

Reacțiile de condensare merg după următoarea schemă :



Acetonă Metilbutinol Dimetil-vinil-carbinol

Metilheptenonă Dehidrolinalool

Pseudoiononă

04—5—014

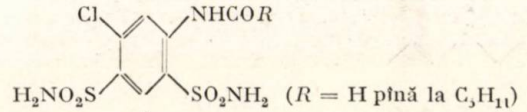
NOU MEDICAMENT ÎMPOTRIVA ARTRITEI Medicamentul folosit cu succes împotriva malariei, clorochin, a cărui structură chimică este 7-clor-4-(-dietilamino-1-metil-butilamino)-chinolină, se obține prin condensarea *m*-clor-anilinei cu etiloxal-acetat sodat și a fost întrebuințat în terapia malariei, în locul atebrinei, fiind mai eficace decît aceasta.

Ca medicament antiartritic, acest produs este pus în comerț sub denumirea de aralen. Nu se cunoaște încă modul de acțiune al acestui medicament asupra artritei. El are un efect lent și tratamentul trebuie continuat un timp mai îndelungat. Față de cortizonă, aralenul prezintă avantajul de a nu avea efecte secundare periculoase, fiind — totodată — și mult mai ieftin. În cazul cînd se urmărește un efect rapid, tratamentul poate fi combinat cu aralen și cortizonă. În tratamente, se folosește în mod obișnuit combinația aralen-aspirină.

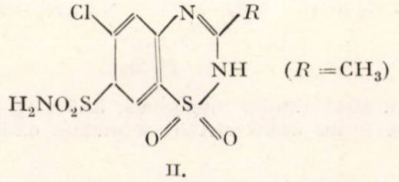
04—5—015

NOI COMPUȘI DIURETICI S-au sintetizat compuși diuretici cu eficacitate foarte mare, care aparțin grupei benzotiadiazin-dioxizilor. Efectul lor este similar celui al compușilor organo-mercurici și administrarea lor se face pe cale bucală.

Actualmente, se examinează clinic compusul 6-clor-7-sulfamil-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-dioxid (II), care se obține prin ciclizarea compusului (I).



I.

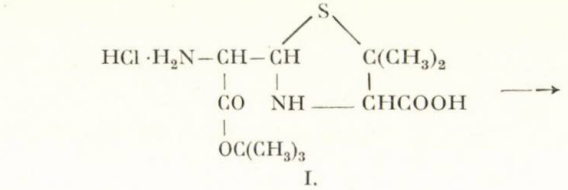


II.

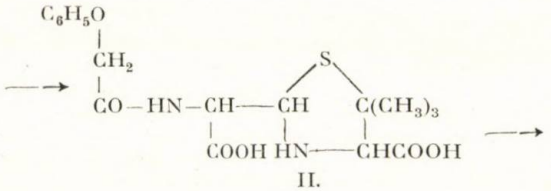
Sinteza trece prin următoarele faze : prin clorsulfonarea *m*-clor-anilinei se formează 6-amino-4-clorbenzol-1,3-disulfoclorură, care se transformă cu amoniac alcoolic în 6-acetilamino-4-clorbenzol-1,3-disulfonamidă şi în 6-clor-3-metil-7-sulfamil-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-dioxid. Prin încălzirea 6-amino-4-clorbenzol-1,3-disulfonamidei cu acid formic, se formează 6-clor-7-sulfamil-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-dioxid.

04—5—016

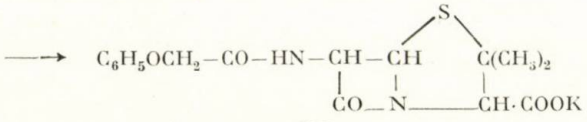
SINTEZA TOTALĂ A PENICILINEI V Penicilina V, fenoxi-metil-penicilina, a fost sintetizată în modul următor: clorhidratul de terţiar-butil-*D*-α-4-carboxi-5, 5-dimetil-α-amino-2-tiazolin acetat (I) a fost transformat, cu ajutorul clorurii de fenoxiacetil şi de trietilamină, în derivatul fenoximetil respectiv; din acesta, prin scindarea esterului terţiar-butilic cu acid clorhidric, s-a preparat acidul liber (II), care a fost ciclizat în soluţie de dioxan-apă, la 25°C, timp de 20 min, cu *N*, *N'*-diciclohexil-carbo-di-imida, cu un randament de 10—12 %, prin formare de sare monopotasică (III). Reacţiile a loc după următoarea schemă :



I.



II.

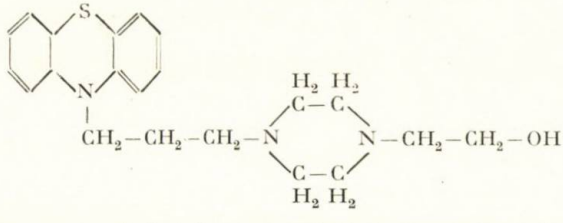


III.

S-a putut constata, cu ajutorul analizei în spectru infraroşu şi pe baza proprietăţilor microbiologice şi optice, că penicilina V sintetică este complet identică cu penicilina *V* naturală. Forma *DL* a penicilinei *V* arată numai 51,4 % din activitatea biologică a penicilinei *D* naturale, ceea ce înseamnă că forma *L* a penicilinei nu are o acţiune antibiotică.

04 — 5 — 017

UN NOU CALMANT Prin condensarea 10-(3-clorpropil)-2-clor-fenatiazinei cu 1,2-hidroxietil-piperazină, s-a obţinut un nou calmant, denumit trilafon, având următoarea formulă structurală :



care are un efect similar promazinei, însă este de cinci ori mai eficace şi nu arată efectele secundare dăunătoare ale acesteia.

04—5—018

ÎMBUNĂTĂŢIREA RANDAMENTULUI LA FABRICAREA STREPTOMICINEI Randamentul în streptomicină poate fi mărit de patru ori, într-un mediu de fermentaţie sintetic, printr-un adaos de acizi 5,5-dialchil-barbiturici. Acţiunea hipnotică a barbituraţilor în om nu are nici o legătură cu efectul de stimulare al sintezei streptomicinei. Se crede că barbituraţii nu acţionează drept coenzime sau precursori, ci acţionează asupra micelului în creştere, astfel încît sistemul enzimatic, care dirijează acumularea streptomicinei, creşte cantitativ.

Acţiunea barbituraţilor depinde de prezenţa substituenţilor, exclusiv în poziţie 5; de exemplu, acidul 5,5-dietil-1-metil-barbituric este lipsit de orice activitate. Prin eliminarea grupei —CO— în poziţia 2, dietil-malondiamida formată nu este complet lipsită de activitate.

Este demn de remarcat faptul că nucleul barbituric poate fi înlocuit cu succes cu sistemul glutarimidic. De exemplu, β, β-etilmetil-glutarimida poate fi comparată, din punct de vedere al eficacităţii, cu acidul 5-metil-5-etil-barbituric. Pe baza acestui fapt, se conclude că acţiunea stimulantă asupra formării streptomicinei depinde mai mult de forma şi mărimea nucleului activ, decît de identitatea atomilor, care constituie nucleul heterociclic.

04—5—019

O NOUĂ COMBINAŢIE DE MEDICAMENTE IMPOTRIVA RĂCELII Se recomandă o combinaţie de novalginâ-chinină (cunoscută încă dinainte) cu vitamina C şi hesperidină. Această combinaţie a fost încercată, cu rezultate bune şi la profilaxia gripei.

04—5—020

Probleme diverse

NOU ALIAJ DE ALUMINIU, MAI REZISTENT LA TEMPERATURI RIDICATE Aliajele de aluminiu folosite pînă în prezent în industria de avioane îşi pierd din rezistenţa necesară între 120 şi 180°C, ceea ce face ca aceste aliaje să nu poată fi folosite la avioane cu viteza supersonică (peste 2 100 km/h), din care cauză pentru aceste avioane se utilizează oţeluri speciale sau titan, care au însă o greutate specifică mai mare şi un preţ de cost mai ridicat.

Recent, a fost elaborat un nou aliaj, compus din aluminiu şi litiu, care îşi păstrează încă rezistenţa la circa 205°C. Adaosul de litiu, nu numai că măreşte rezistenţa mecanică la cald a aliajelor, dar le şi îmbunătăţeşte concomitent modulul de elasticitate cu circa 8 %. Noul aliaj este cu aproximativ 3 % mai uşor decît cele folosite în prezent.

04—6—005

SOLION. UN NOU INSTRUMENT ELECTRONIC A fost realizat un nou instrument electronic, denumit solion, care va putea înlocui — într-o oarecare măsură — tuburile electronice şi transistoarele. Spre deosebire de acestea, la care ionii se deplasează prin gaze, vid sau corpuri solide, în solion, electronii trec printr-o soluţie.

Dispozitivul constă într-un mic corp cilindric, împărţit în secţii, conţinînd soluţii de compuşi chimici, în care s-au introdus electrozi. În funcţie de scopul utilizării, secţiile interioare pot fi separate între ele cu ajutorul unor filtre ceramice sau printr-o ţesătură fină de platină. Ca soluţie, se poate întrebuinţa orice sistem redox reversibil. Un tip de solion folosit în scopuri acustice este înzestrat cu electrozi de platină şi conţine o soluţie de iodură de potasiu, la care se adaugă iod; au loc următoarele reacţii :

la catod : $J_3^- + 2\ e \rightleftharpoons 3\ J^-$

la anod : $3\ J^- \rightleftharpoons J_3^- + 2\ e$.

Fluxul de curent se porneşte cu ajutorul unei baterii de tensiune slabă. Prin agitare, fluxul de curent dintre electrozi creşte. Schimbarea condiţiilor fizice — sunet, temperatură, presiune etc. — acţionează întocmai ca agitarea, mărind fluxul

de ioni de iod, respectiv intensitatea curentului electric transportat de către ionii de iod. Aceste schimbări pot fi folosite la acţionarea dispozitivelor electrice de comandă şi de control.

La alte tipuri de solioni, se foloseşte presiunea electroosmotică, realizată prin obturarea fluxului de ioni cu ajutorul filtrelor ceramice poroase. Aceşti solioni pot fi folosiţi la amplificarea curentului electric.

Solionii pot fi acţionaţi cu o putere electrică foarte redusă, care este între 100 şi 1 000 de ori mai mică decît aceea necesară acţionării unui transistor, motiv pentru care folosirea solionului nu implică instalaţii grele de generare a electricităţii.

Solionul este sensibil, exact şi acţionează prompt. Căldura unui chibrit aprins, sau a unui corp viu, poate fi detectată de la o distanţă de peste un metru. Solionul semnalizează proporţia şi viteza schimbării unor condiţii date, putînd fi folosit, ca atare, la controlul acestor schimbări.

Pentru alimentarea solionului, se întrebuinţează o baterie uscată, de mărimea unui ceas de buzunar, cu un anod de plumb-oxid de plumb şi un catod de argint. Ca electrolit se întrebuinţează o soluţie de hidroxid de sodiu. Rezultă un curent cu o tensiune de 0,9 V, la o capacitate de 1,5 A/h.

Se prevede o serie întreagă de utilizări civile şi militare ale solionului.

04 – 6—006

METODE NOI DE FOLOSIRE ÎN CHIMIE A SPECTROSCOPULUI DE MASĂ La început, spectroscopul de masă a fost folosit la analiza amestecurilor de hidrocarburi. Pentru identificarea compuşilor ce conţin oxigen, se întrebuinţează micropipete şi micromanometre speciale, care servesc la introducerea cantitativă a probelor de analizat în aparat, în special în cazul compuşilor volatili.

Spectroscopul de masă este foarte adecvat pentru determinarea amestecurilor din mai mulţi componenţi. Cu ajutorul unui spectrometru, cuplat cu o maşină de calculat electronică, se pot determina în 60 de secunde amestecuri în care intră pînă la 40 de componenţi.

Spectroscopul de masă poate livra date importante, în special, asupra structurii compuşilor organici necunoscuţi, prin stabilirea frecvenţei produselor de scindare a moleculei şi prin identificarea ionilor metastabili.

Fenomenele de ionizare în gaze, procesele de disociere şi proprietăţile termodinamice pot fi, de asemenea, studiate cu folos cu ajutorul spectroscopului de masă.

În chimia anorganică, prin înzestrarea spectroscopului de masă cu o celulă Knudson, moleculele care ies din această celulă pot fi caracterizate exact. Prin examinarea diferiţilor oxizi şi a sistemelor de oxizi cu metale la temperaturi ridicate, s-au putut găsi molecule neverosimile. Fenomenele ce au loc pe suprafaţa metalelor pot fi, de asemenea, studiate. Aceste încercări prezintă importanţă şi pentru elucidarea reacţiilor catalitice.

Într-un viitor apropiat, se vor da — desigur — şi alte întrebuinţări metodelor spectroscopice de masă, ca de exemplu studierea cineticii de reacţie, a radicalilor liberi etc.

Posibilităţile de utilizare a spectroscopului de masă vor putea fi extinse prin găsirea unor noi metode de ionizare.

04 – 6 – 007

MĂSURI DE SIGURANŢĂ LA LUCRĂRI CU COMPUŞI DE ALCHIL-ALUMINIU Compuşii alchilaţi ai aluminiului sînt catalizatori foarte importanţi, care servesc atît la fabricarea polietilenei după procedeul Ziegler. cît şi la alte sinteze similare.

Compuşii trialchilici ai aluminiului reacţionează foarte energic cu oxigenul şi cu hidrogenul activ din substanţele chimice. Trimetil şi trietil-aluminiul sînt autoinflamabili; tributil-aluminiul nu se aprinde spontan în aer, dar devine fierbinte şi fumegă. Homologii superiori sînt mai puţin sensibili.

La oxidarea compuşilor trialchilici se formează, ca produs primar, alcoolaţi de aluminiu, într-o reacţie foarte exotermă. La încălzirea tri-izobutil-aluminiului în absenţa aerului, se formează hidrura de di-izobutil-aluminiu şi de izobutilenă. Dacă această reacţie are loc într-un vas închis, creşterea presiunii poate deveni periculoasă. La încălzirea într-un vas deschis, există pericol mare de explozie.

La oxidarea compuşilor de trialchil-aluminiu se eliberează 10 918 kcal/kg, ceea ce înseamnă că se degajă o căldură egală cu aceea degajată de un incendiu de benzină.

Tri-izobutil-aluminiul explodează instantaneu în contact cu apa şi cu alcoolii şi probabil că reacţionează în mod similar cu acizii, cu mercaptanul şi cu aminele primare şi secundare.

Compuşii trialchilici ai aluminiului mai reacţionează cu degajare de căldură în contact cu oxizii carbonului, ai azotului şi ai sulfului, cu halogenii şi cu halogenurile de alchil, ca — de pildă — tetraclorura de carbon. Compuşi de adiţie se formează de asemenea, cu eteri, cu tioeteri, cu amine terţiare, fosfine etc., cu degajare de căldură. Din acest motiv, compuşii trialchilici ai aluminiului trebuie să fie păstraţi întotdeauna într-o atmosferă uscată, inertă, preferabil în azot sau în argon. Ei trebuie să fie păstraţi, în laborator, în vase speciale, care permit manipularea lor în atmosferă inertă. Pentru transvazarea cantităţilor mici, în fiole, celule de infraroşu, viscozimetre etc., se întrebuinţează o nişă specială, în care se lucrează într-un curent de gaze inerte. Folosirea robinetelor de sticlă în aceste lucrări trebuie să fie — pe cît posibil — evitată, în caz contrar urmînd ca robinetele să fie asigurate împotriva deschiderii lor neintenţionate.

Ca material de construcţie, în industrie, oţelul este cel mai rezistent faţă de tri-izobutil-aluminiu şi de clorura de di-izobutil aluminiu. De altfel, afară de plumb, metalele nu sînt atacate de aceşti compuşi. Polietilena este, în general, rezistentă, totuşi nu rezistă faţă de diclor-izobutil-aluminiu. Furtunurile de cauciuc devin casante în contact cu compuşii alchilici ai aluminiului. Aceştia se transportă în vase speciale, cu o capacitate de 35 l prevăzute cu mai multe ventile. Golirea acestor vase se face cu ajutorul azotului sub presiune, cu această ocazie compuşii alchilici putînd fi filtraţi printr-un filtru ceramic. Compuşii trialchilici, în prezenţa aerului, ard hainele de protecţie, polietilena etc. Rănile cauzate de aceşti compuşi sînt extrem de dureroase şi se vindecă foarte încet. La o eventuală rănire, pielea trebuie să fie spălată intens cu apă şi se cere imediat ajutor medical, în vederea administrării unei injecţii cu morfină împotriva durerilor. După injecţie, se pune pe rană gheaţă.

Avînd în vedere pericolul pe care îl prezintă, cei ce lucrează cu compuşii alchilici ai aluminiului trebuie să poarte cască şi haină de protecţie confecţionate din cauciuc sau din piele, cum şi mănuşi de cauciuc.

Vaporii de tri-alchil-aluminiu sînt toxici şi cauzează bronşite. Datorită faptului că vaporii sînt albi şi au un miros foarte caracteristic, ei pot fi uşor detectaţi.

În caz de incendiu, se întrebuinţează extinctoare de bioxid de carbon, sau prafuri uscate împotriva incendiului. Folosirea extinctoarelor cu apă sau cu spumă trebuie să fie evitată, din cauza pericolului de explozie.

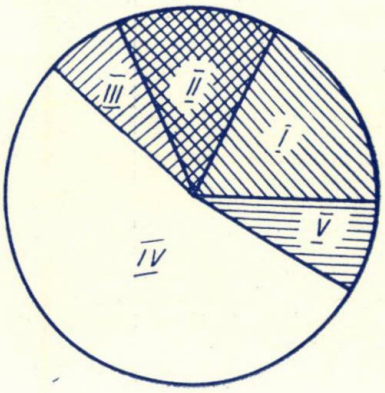
04—6—008

OBŢINEREA TEMPERATURII DE PESTE 14 000 °C Au fost obţinute, cu ajutorul unui arc electric de 3 000 kW, stabilizat cu apă, temperaturi de peste 14 000°C, timp de trei minute. Această temperatură este aproximativ de două ori şi jumătate mai mare decît cea de pe suprafaţa soarelui şi este cea mai mare temperatură obţinută în laborator, pe durată. Arcul poate fi stabilizat şi cu aer, cu azot sau cu heliu lichefiat. Electrodul superior are forma unui inel, iar cel inferior este format dintr-o bară.

04 – 6 – 009

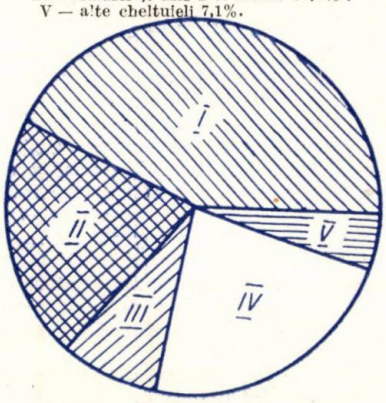
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

STRUCTURA PREŢULUI DE COST AL PRODUCŢIEI ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ DIN U.R.S.S.



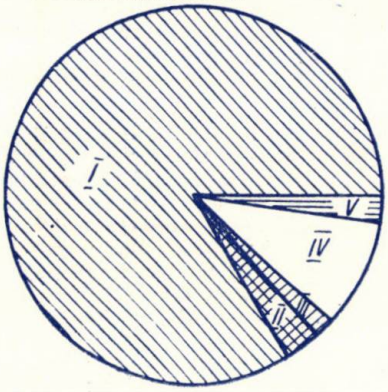
INDUSTRIA CHIMICO-MINIERĂ

I — materii prime şi auxiliare 18% ;
II — combustibili şi energie 14,1% ;
III — amortizări 7,2% ;
IV — salarii şi asigurări sociale 53,6% ;
V — alte cheltuieli 7,1%.



CHIMIA DE BAZĂ

I — materii prime şi auxiliare 43,0% ;
II — combustibili şi energie 21,1% ;
III — amortizări 8,5% ;
IV — salarii şi asigurări sociale 23,0% ;
V — alte cheltuieli 4,4%.



INDUSTRIA CAUCIUCULUI ŞI AZBESTULUI

I — materii prime şi auxiliare 84,3% ;
II — combustibili şi energie 2,7% ;
III — amortizări 1,0% ;
IV — salarii şi asigurări sociale 10,8 ;
V — alte cheltuieli 2,2%.

Cu ajutorul unor aditivi, savanţii sovietici au reuşit să transforme benzina lichidă într-o masă solidă care poate să fie transportată şi depozitată într-un ambalaj potrivit, la temperaturi ce variază între —60° şi + 50°C, fără ca să fie nevoie de rezervoarele folosite pînă acum la benzinele lichide. Benzina solidificată este transformată din nou în benzină lichidă la locul de utilizare printr-o simplă presare pe o presă uşoară care poate fi montată pe automobile, tractoare sau avioane. Benzina solidificată s-a dovedit excelentă în aprovizionarea staţiunii antarctice de cercetări Mirnîi, unde problema combustibilului este o problemă majoră, iar procedeul de solidificare a fost aplicat de asemenea, la butan şi la uleiuri, calităţile acestora să menţinîndu-se.

*

În bazinul Samotcan, afluentul drept al Niprului, geologii sovietici au terminat recent prospectarea unui important zăcămînt de titan şi zirconiu, care ocupă o suprafaţă de zeci de kilometri pătraţi. Rezervele de metale rare ale acestui zăcămînt sînt mai mari decît ale oricărui alt zăcămînt de acest fel, cunoscut în U.R.S.S ; întrucît adîncimea la care se găsesc minereurile de titan şi zirconiu variază între 20 şi 40 de metri, extracţia minereurilor se va face la zi, cu ajutorul unor puternice excavatoare.

*

În Kirghizia, a fost recent descoperit un uriaş zăcămînt de fier ale cărui rezerve sînt estimate la mai multe miliarde de tone. Aşezarea minereurilor fiind la suprafaţă, exploatarea se va face la zi. În apropierea acestui zăcămînt, se găseşte bazinul de cărbuni cocsificabili de la Uzghen, care, împreună cu centralele hidroelectrice de pe Narin, constituie premizele de bază pentru creearea unei puternice industrii siderurgice şi cocsochimice în regiune.

* * *

Ştiri din R. Cehoslovacă

Uzinele cehoslovace de construcţii de avioane din Letanny au experimentat încă din anul trecut fabricarea de elice de avion din mase plastice. În încercările făcute, s-a dovedit că elicele confecţionate din mase plastice rezistă mult mai bine la intemperii decît cele din lemn sau din metal. Noile tipuri de elice din mase plastice sînt utilizate, în special, la avioanele exportate în ţările tropicale unde condiţiile climaterice sînt deosebite iar numărul speciilor de microorganime care distrug materialele şi în special metalele, este mult mai mare decît în zona temperată.

*

Combinatul de aluminiu, recent construit la Bezirk Banska Bistriţa îşi dezvoltă necontenit capacitatea de producţie pentru a ajunge în anul 1960 la o producţie de aluminiu de 56 000 t.

*

În primul semestru al anului 1957, producţia întregii industrii cehoslovace a crescut cu 9,5% în comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1956. Dintre produsele chimice mai importante, producţia de îngrăşăminte azotoase a crescut cu aproximativ 20%, cea de îngrăşăminte fosfatice cu 5%, iar cea de acid sulfuric cu 7%. În tone, producţia din primul semestru al anului 1957, în comparaţie cu aceea a întregului an 1956, este indicată în tabela de mai jos :

Anul	1956	1957 (sem. I).
Acid sulfuric . .	422 000	225 000
Îngrăşăminte azotoase (N) .	64 000	39 000
Îngrăşăminte fosfatice (P_2O_5)	107 000	56 000
Huilă	23 400 000	12 000 000
Cărbuni bruni .	44 000 000	23 500 000

*

În fabrica Farmacon din Olomonc a început încă din luna septembrie 1957, producţia de vitamină B_1, iar din luna octombrie producţia de vitamină B_6. Cantităţile în care se fabrică aceste două vitamine acoperă necesarul intern, iar pentru viitor, se creează şi posibilităţi de export pentru vitamina B_1.

*

La Slovenska Lupca a început încă din anul trecut construirea unei instalaţii de streptomicină.

* * *

Ştiri din Anglia

Conform proiectelor întocmite, capacitatea de prelucrare a rafinăriilor britanice va creşte în perioada 1957—1961 cu peste 50%, cu toate că Anglia nu dispune de materii prime proprii, trecînd de la 30,5 milioane t/an în anul 1957 la 40,8 milioane t/an în 1958—59, pentru a atinge aproximativ 48,3 milioane t/an în 1961.

Instalațiile necesare pentru această dezvoltare ating pe ansamblu, aproximativ 90 milioane lire și sînt impuse de dezvoltarea industriei petrochimice, care se consideră că la sfîrșitul perioadei menționate, nu numai că va acoperi necesarul intern în produsele respective, dar va avea un disponibil și pentru export, care va compensa în mare măsură importul de materii prime de care Anglia duce lipsă.

Deosebit de această creștere a capacității de prelucrare a țițeiului, Irlanda își construiește în acest an prima rafinărie de petrol, la Whitegate. Această rafinărie, care va intra în producție la mijlocul anului viitor, costă aproximativ 10 milioane lire și va dispune de o capacitate de prelucrare de 2 milioane tone anual.

* * *

Evoluția industriei chimice în Finlanda

În tabela de mai jos, se indică în tone, producția principalelor produse chimice în anul 1956, în comparație cu anul 1955

Produsul	1955	1956
Acid sulfuric	133 000	153 500
Sodă caustică	34 790	36 730
Clor	30 900	31 340
Acid clorhidric	4 730	3 899
Hipoclorit de calciu	4 495	3 664
Carbid	9 811	8 844
Cianamidă	4 040	2 070
Sulfat de amoniu	10 417	3 218
Alte produse azotoase exprimate în N_2	16 636	16 670
din care :		
KAS (ca produs)	54 998	58 966
Amoniac tehnic	3 180	1 650
Amoniac comprimat	65	73
Acid azotic	248	321
Superfosfat	261 033	363 053
Îngrășăminte mixte	208 151	223 928
Mase plastice	2 100	2 180

* * *

Investiții în industria chimică din străinătate

În tabela de mai sus se indică — în milioane dolari — volumul investițiilor efectuate în industria chimică din cîteva țări :

Investiții	1954	1955
Norvegia	11	13,5
Suedia	20	23
Olanda	57	57
Belgia și Luxemburg	20	27,2
Italia	139	168
Franța	121	137
R.F.G.	224	308
Anglia	222	255
S.U.A.	1 130	1 016

* * *

Știri din R. P. Polonă

În cursul lunii septembrie 1957 la combinatul chimic de la Oswiecim, a intrat în producție o uzină pentru fabricarea policlorurii de vinil, care va produce în acest an 6 000 t. Capacitatea acestei instalații va crește pînă în anul 1960 la 13 000 t/an.

În primele opt luni ale anului trecut, în industria chimică poloneză au fost puse în funcțiune o serie de noi instalații din care menționăm :

— la fabrica de fibre de la Gorzow, o instalație de fibre poliamidice, cu o capacitate de producție de 290 t/an ;

— la uzina chimică Lubon, o nouă linie de termofosfat, cu o capacitate de producție de 25 000 t/an ;

— la fabrica de îngrășăminte fosfatice de la Stetin, care are o capacitate de producție de 60 000 t/an superfosfat, o nouă instalație pentru granularea superfosfatului ;

— la combinatul Kedzierzyn, o nouă instalație de îngrășăminte azotoase, cu o capacitate de producție anuală de 58 000 t N_2 ;

— la Rokita, o instalație pentru fabricarea ciclohexanolului ;

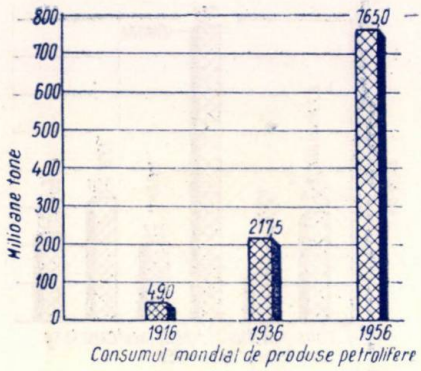
— la combinatul chimic Oswiecim, o instalație pentru fabricarea stirenului ;

— de asemenea, a intrat în producție uzina de sodă de la Janikowo, care va produce mai multă sodă decît celelalte două uzine împreună (Cracovia și Inowroclav) care au produs ambele în 1956, 214 600 t carbonat de sodiu.

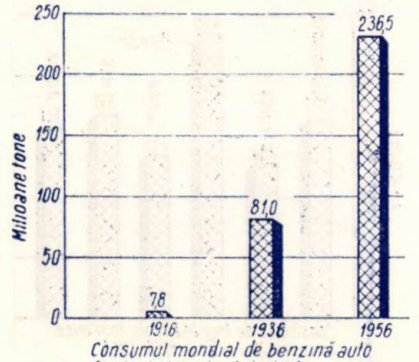
*

În tabela de mai jos se indică producția realizată în semestrul I 1957, precum și planul de producție pentru anul 1958 și 1959, în tone :

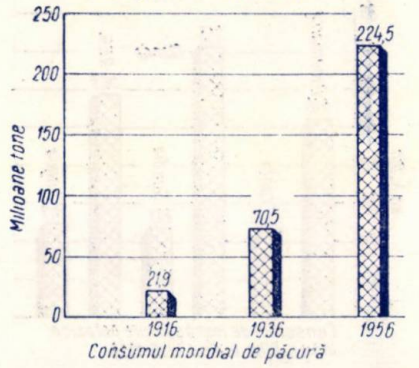
	Semestrul I 1957	Plan 1958	Plan 1959
Acid sulfuric (100%)	249 200	563 000	642 000
Carbonat de sodiu (98%)	113 300	312 000	430 000
Hidroxid de sodiu (96%)	65 700	160 000	167 000
Îngrășăminte azotoase (N)	98 000	244 000	271 000
Îngrășăminte fosfatice (P_2O_5)	71 100	159 500	208 000
Sulf		13 800	27 400
Zinc	79 500		
Aluminiu	9 100		
Celuloză	112 500		
Produse farmaceutice (milioane zloți)		1 378	1 479



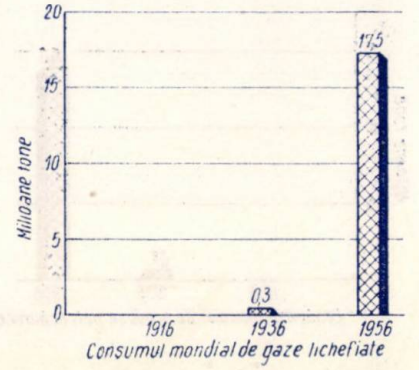
Consumul mondial de produse petrolifere



Consumul mondial de benzină auto (inclusiv benzine tehnice)



Consumul mondial de păcură

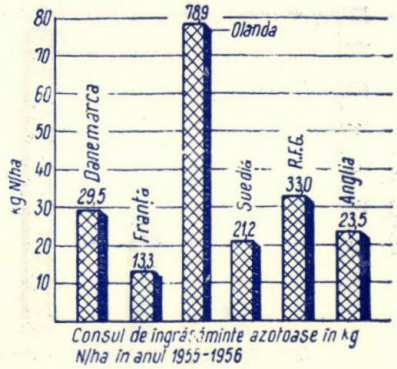


Consumul mondial de gaze lichefiate

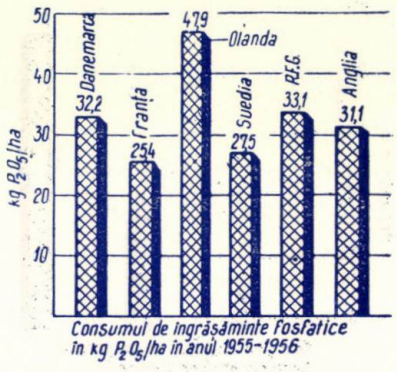
* * *

Știri din R. P. Chineză

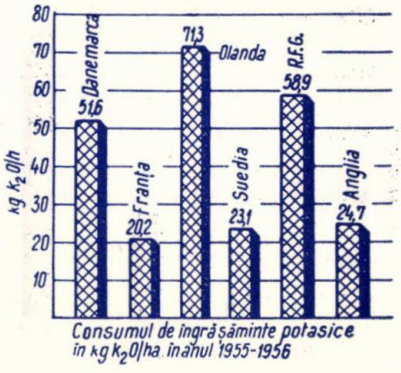
Industria chineză de coloranți organici de sinteză s-a dezvoltat într-un ritm rapid, în numai cîțiva ani. Astfel, în timp ce în anul 1949, în China nu



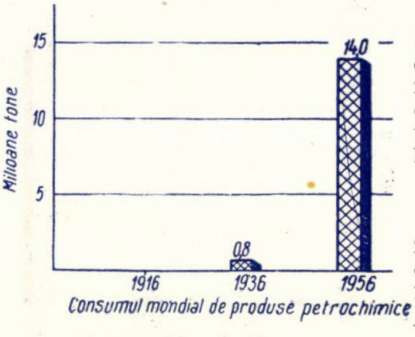
Consul de îngrășăminte azotoase în kg N/ha în anul 1955-1956



Consumul de îngrășăminte fosfatice în kg P_2O_5/ha în anul 1955-1956



Consumul de îngrășăminte potasice în kg K_2O/ha în anul 1955-1956



Consumul mondial de produse petrochimice

* * *

se fabrica nici un colorant, în anul 1957 numărul coloranților ce s-au produs a atins 48, iar în tonaj, producția acestora a ajuns să acopere încă din anul trecut 90% din nevoile țării. Pentru mărirea în continuare a producției de coloranți, o nouă fabrică de coloranți a fost pusă în funcțiune, în anul 1957, în Nord-vestul Chinei.

Știri din S.U.A.

În vînzările totale de medicamente din anul trecut, care se cifrează după unele aprecieri, la 502 675 000 dolari, 53% reprezintă antibioticele, 15,5% vitaminele, 5,12% hormonii, 1,92% sulfamidele și 1,4% aspirina singură, la care producția a crescut față de anul 1954, aproape de 2,8 ori, continuînd să fie foarte mult folosită în tratamentul reumatismului și artritismului, cu toate medicamentele noi lansate pe piață în ultimii ani.

*

La extinderea unei instalații de electroliză a soluției de clorură de sodiu pentru obținerea clorului, s-au montat 52 de celule cu mercur, tip De Nora, de cîte 120 000 A care vor fi alimentate de redresori cu germaniu. Neutilizarea acestor redresori ar fi impus construirea unui număr de trei ori mai mare de celule de cîte 40 000 A, căderea de tensiune fiind în acest caz de cel puțin 600 V față de maximum 250 V, cît se realizează în cazul redresorilor cu germaniu.

*

Lipsa de debușeu pentru acidul clorhidric a determinat reactualizarea vechiului procedeu Deacon de oxidare a acestuia pentru obținerea clorului. În acest sens, s-au găsit noi catalizatori și s-au preconizat două variante de oxidare: una cu aer și alta cu oxigen, ambele rentabile. Cheltuielile aferente obținerii unei tone de clor sînt de 15 dolari, în cazul unei instalații cu o capacitate de producție de 100 t/zi, iar investițiile de 1 350 000 dolari, în timp ce în cazul unei instalații cu o capacitate de producție de 10 ori mai mică, tona de clor revine la 43 dolari, iar costul instalațiilor la 350 000 dolari.

* * *

Știri din Japonia

Încă din anul trecut a început în Japonia construirea unei uzini de cauciuc sintetic, de tip GRS, care va intra în producție în primăvara anului 1959, cu o capacitate de producție de 8 500 t/an. Costul acestei uzini este apreciat la 5 milioane dolari.

*

Evoluția industriei chimice japoneze în perioada 1950—1957 în comparație cu întreaga industrie, considerînd anul 1936 = 100 este următoarea:

Anul	Întreaga industrie	Industria chimică
1950	83,6	103,1
1951	114,4	140,7
1952	126,4	168,5
1953	155,1	216,6
1954	166,9	267,2
1955	180,7	318,4
1956	219,1	367,9
1957	245,7	446,9

Producția principalelor produse chimice, exprimată în mii tone, în primul semestru al anului 1957, în comparație cu producția din întreg anul 1956, este indicată în tabela de mai jos:

Produse	1956	Semestrul I 1957
Clor	93,2	54,8
Carbonat de sodiu	645	364,4
Amoniac	880	478,7
Hidroxid de sodiu	379	202
Acid sulfuric (100%)	3 100	1 966
Acid clorhidric	267	138
Carbid	756	368
Sulfat de amoniu	2 333	1 174
Superfosfat	2 249	1 090
Benzen	56,7	31,4
Toluen	9,5	5,2
Acid azotic	96,1	45,3
Uree	262,2	175,9

* * *

Evoluția industriei chimice în Suedia

Industria chimică suedeză a evoluat în perioada 1954—1956 după cum urmează: în anul 1954 producția a crescut cu 11,5 % față de anul 1953, iar în anul 1955 cu 8,4 % în raport cu anul anterior; în anul 1956 producția industriei chimice suedeze a crescut cu 10,2 % față de anul 1955.

Repartizată pe produse, exprimată în 1 000 t, evoluția industriei chimice suedeze a fost următoarea:

Produsul	1953	1954	1955
Acid sulfuric	341,6	395,1	396,8
Acid clorhidric	21,6	25,3	28,2
Acid azotic	50,2	50,9	54,2
Clor	66,0	74,4	80,0
Hidroxid de sodiu	86,2	94,9	99,2
Amoniac comprimat	12,4	12,3	
Sulf	24,1	27,9	28,9
Carbid	70,4	73,7	75,3
Clorat de potasiu	8,0	5,2	4,7
Superfosfat	525,7	584,1	604,6
Fosfați Thomas	14,2	14,2	
Îngrășăminte azotoase (N_2)	29,1	26,4	25,4
Bioxid de carbon comprimat	7,0	6,7	8,9
Hidrogen	29,1	34,9	40,8
Acetilenă	3,4	3,6	3,8
Tricloretilenă	3,3	3,5	
Acid formic (100 %)	4,5	5,6	5,9
Acetaldehidă	7,5	12,6	
Formaldehidă (40 %)	18,3	22,8	
Săpun	16,5	11,8	9,9
Pulberi de spălare și detergenți	43,7	41,7	41,5
Gleiuri și adezivi	17,4	20,0	
Lacuri pe bază de celuloză	4,2	4,7	4,3
Rășini termorigide din care:	13,2	17,1	22,0
lacuri	4,6	5,8	6,2
masă de presare	2,7	3,4	3,2
rășini aldehidice	3,5	5,1	
Rășini termoplastice din care:	5,5	7,6	8,4
rășini pe bază de celuloză	1,1	1,5	
polistiren	0,9	1,3	
rășini vinilice	3,2	4,3	

ÎNTRE 31 mai și 8 iunie 1958 are loc la Frankfurt pe Main o serie de consfătuiri internaționale pe teme de tehnologie chimică, după cum urmează :

— Al doilea congres al Federației Europene de tehnologie chimică, care începe la 28 mai la Bruxelles și se continuă de la 31 mai la 8 iunie, la Frankfurt. În cadrul acestui congres se vor prezenta, în cadrul a 67 de conferințe plenare și de comunicări, probleme privind aparatajul și tehnologia chimică. Conferințele și referatele vor fi ținute de specialiștii din 12 țări ;

— Al doilea congres al Federației europene de coroziune care va avea loc la Frankfurt în perioada menționată. Acest congres va fi axat pe tema : Coroziunea și Chimia. Cu acest prilej vor fi prezentate 54 de comunicări de către specialiștii din 12 țări ;

— Ședința solemnă și Conferința 1958 a Societății germane de chimie, cu care prilej se va expune în conferințe plenare stadiul actual al cercetărilor științifice în diferite domenii ale chimiei minerale, organice și fizice.

— Congresul anual DECHEMA 1958, care va avea loc la 3 iunie este consacrat tehnicii nucleare. Cu acest prilej se vor expune progresele realizate în aplicațiile industriale ale izotopilor radioactivi.

*

Între 19 și 24 mai 1958 are loc la Bruxelles al doilea Congres Mondial de prevenire a accidentelor de muncă. La acest congres, organizat în cadrul Expoziției Universale și Internaționale de la Bruxelles, se vor prezenta numeroase comunicări privind tehnica securității și protecția muncii, ținute de specialiști din toată lumea.

GRUP DE DOCUMENTARE PENTRU ÎNTREPRINDERILE CHIMICE DIN TIMIȘOARA

ÎN cadrul întreprinderii „Solventul" a luat ființă — la sfîrșitul lunii februarie a.c. — un „Grup de Documentare", destinat pentru întreprinderile industriei chimice din regiunea și orașul Timișoara.

Acest „Grup de Documentare", organizat de Centrul de Documentare al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei, în colaborare cu Filiala Regională A.S.I.T. — Timișoara, cuprinde un număr însemnat de volume și publicații, atît în limba romînă, cît și în limbi străine. Alături de lucrările tehnice axate pe specificul întreprinderilor industriei chimice din regiunea și orașul Timișoara, Grupul de Documentare va fi dotat în permanență cu cărți și reviste de tehnică generală și tehnico-economice.

În programul de funcționare al Grupului de Documentare este prevăzută ținerea periodică de sesiuni de referate, conferințe urmate de discuții etc. În organizarea acestor manifestări, un rol însemnat va reveni corpului didactic al Facultății de Chimie Industrială din Timișoara, precum și colectivelor de ingineri și tehnicieni de la întreprinderile de specialitate din regiune.

Constituirea Grupului de Documentare de la Timișoara reprezintă un însemnat pas înainte în eforturile pentru introducerea tehnicii înaintate în întreprinderi și pentru ridicarea nivelului tehnic și profesional al inginerilor și tehnicienilor din producție.

INDUSTRIA CHIMICĂ LA TÎRGUL DE MOSTRE DIN LEIPZIG (2—11 MARTIE 1958)

ÎN cadrul Tîrgului de Mostre, care a avut loc în primăvara acestui an la Leipzig (R.D.G.), o atenție deosebită a fost acordată dezvoltării industriei chimice. Un număr însemnat de exponate — din diversele sectoare ale industriei chimice — au ilustrat progresele dobîndite în această ramură de țările participante la Tîrgul de Mostre.

În cele ce urmează, se prezintă o serie de noutăți dintre cele mai reprezentative, atît în domeniul utilajului chimic, cît și din cîteva sectoare ale acestei industrii.

Condensator pentru amestec de gaze

Construcția actuală a condensatoarelor cu piston mare pentru aer și pentru gaze tehnice trebuie să satisfacă cerințe foarte ridicate. Datorită transformării și extinderii continue a întreprinderilor din industria chimică, condensatoarele existente pînă în prezent, care nu mai corespund cerințelor actuale, sînt transformate rînd pe rînd și înlocuite prin agregate moderne de mare capacitate ocupînd un spațiu mult mai redus.

O nouă realizare în acest domeniu o constituie condensatorul pentru amestec de gaze, orizontal, cu șase trepte de lucru, construit de VEB Maschinenbau, Halberstadt și prezentat pentru prima dată în primăvara anului acesta, la Tîrgul din Leipzig.

Mașina are o capacitate de 16 000 Nm^3/h, condensarea are loc în două faze totalizînd șase trepte de la 1 pînă la 325 at.

Cursa pistonului este de 1 250 mm în partea presiunii joase și de 800 mm în partea presiunii înalte.

Masa de comandă centralizează toate manometrele, ventilele, dispozitivele pentru reglarea cantităților de gaze, termometrele, aparatele de control etc. Fiecare treaptă de condensare are cîte un ventil de siguranță.

Aparatul este acționat de un motor de 4 000 kW, cu 125 rot/min.

Noi materii prime din mase plastice

Întreprinderea Chemische Werke Buna, din Schkopau (R.D.G.) a prezentat o serie de noi materii prime din mase plastice, care contribuie la extinderea într-o măsură considerabilă a domeniului de aplicare a acestor materiale.

Printre masele plastice prezentate se menționează o serie de rășini epoxidice, adezivi liberi de solvenți, care, prin adaos de întăritori și sub acțiunea căldurii, se întăresc fără a pune în libertate vre-o substanță.

Cu ajutorul rășinilor poliesterice s-a creat o rășină specială, care se poate utiliza pentru turnarea celor mai mari piese. Întărirea se efectuează fără presiune, sau cu utilizarea unei presiuni reduse ; în combinație cu sticla sau cu materii fibroase, se obțin însușiri mecanice foarte valoroase.

Polietilena a devenit un material cu posibilități universale de prelucrare și de aplicare. În cadrul expoziției, s-au prezentat exemple de utilizări ale acestei mase plastice pentru folii și izolări de cabluri.

Polistirenul rezistent la loviri constituie o perfecționare a polistirenului existent în prezent, în ceea ce privește rezistența la loviri. Acest nou material este în mod special indicat pentru articolele expuse la solicitări foarte ridicate.

Un alt tip de polistiren, denumit „Perlpolimerizat" este un polimer al stirenului care se prezintă sub formă de perle fine ; el poate fi vopsit foarte ușor și prezintă avantaje pentru industria electrică.

Butiratul polivinilic reprezintă o rășină sintetică de polimerizare, care se distinge prin excelente însușiri de adeziune ; datorită acestui fapt, se utilizează pentru grunduirea metalelor, drept component al produselor de lipire și ca material liant pentru sticle de siguranță.

Materia primă pentru lacuri PVI reprezintă un material cu însemnate însușiri anticorosive, care poate fi combinat cu diverse alte materii prime pentru fabricarea lacurilor.

Produse farmaceutice și cosmetice

În afară de miile de preparate cunoscute și aplicate cu succes de ani și ani de zile, industria farmaceutică din R.D.G. a expus în cadrul Tîrgului de Mostre din Leipzig și un număr de noi preparate.

Astfel, întreprinderile „Leunawerk Walter Ulbricht" au preparat un derivat al acidului salicilic, injectabil, precum și un produs „Melcusol" pentru dezinfectarea localurilor, utilizabil în menaj, în practica medicală în clinicile și sanatoriile de tuberculoși etc. Un alt produs nou „Optal" ser-

veşte pentru dezinfecţia finâ în practica chirurgicală şi pentru prepararea în farmacii a ordonanţelor medicale. Produsul „Optal" poate fi utilizat în locul alcoolului metilic, pentru medicamentele de uz extern, precum şi în tehnica laboratoarelor, pentru conservarea preparatelor anatomice, patologice, zoologice şi botanice. În toate aceste cazuri, Optal-ul este preferabil alcoolului metilic, atît ca eficacitate, cît şi din punctul de vedere al preţului.

Întreprinderea Dentalchemie, Leipzig, a creat un produs „Dentachem-Pur" pentru curăţirea automată a protezelor dentare.

Un alt preparat, obţinut din extract de castane de India, administrat pînă acum pe cale bucală, se livrează în prezent ca unguent, supozitoare şi în fiole pentru injecţii. Acest preparat este indicat împotriva deranjamentelor circuitului sanguin periferic arterial, împotriva unor anumite forme ale migrenei, precum şi în alte fenomene. În acest domeniu a mai fost prezentat preparatul „Fluoretten", pentru profilaxia cariei dentare, care se administrează începînd din a patra lună a sarcinii şi pînă la formarea celei de a doua danturi a copilului, adică pînă la vîrsta de 12—14 ani. Acest medicament, foarte ieftin, este destinat mai cu seamă pentru consumul în masă, la oficiile pentru sfătuirea mamelor, în creşele şi căminele pentru copii, grădiniţele de copii, şcoli, colonii şcolare etc.

Dintre medicamentele întreprinderii Arzneimittelwerke, Dresden, se menţionează preparatele active împotriva deranjamentelor circuitului sanguin „Tyrotan 20" şi „Tyrotan 60" pentru terapia modernă a hiperterozelor, cum şi produsul „Gelaspon" (burete steril rezorbabil al gelatinei) pentru tratament hemostatic şi pentru tamponare; de asemenea, produsele „Tropoplex" şi „Aurocard", alte preparate active pentru circuitul sanguin.

Sarea dietetică „Aposal" a firmei Agepka, Dresden, constituie o îmbunătăţire apreciabilă a acestei categorii de produse. Această sare, liberă de sodiu şi de clor, este cu desăvîrşire inofensivă, suportă căldura din cuptor, nu deranjează economia minerală a corpului omenesc, nu provoacă sete, iar gustul său se apropie de cel al sării potabile.

O menţiune specială se cuvine pentru exponentele de medicamente veterinare, care, în primăvara aceasta, au apărut pentru prima dată la Tîrgul din Leipzig. Cu acest prilej, întreprinderile din R.D.G. expun seruri, limfe, vaccinuri, hormoni, antibiotice, sulfamide, produse diverse de farmacie şi furaje active din punct de vedere terapeutic, precum şi insecticide şi diverse alte preparate.

Printre numeroasele produse de cosmetică, săpunuri de toaletă, parfumuri, creme, rujuri, produse pentru coafură etc. se remarcă noutăţile de cosmetică vitalizată, prezentate de întreprinderea Decenta din Döbeln, dintre care loţiunile pentru faţă, pentru ras şi pentru păr.

Întreprinderea Blendax, din Gera, a prezentat un sortiment fin de paste de dinţi, cuprinzînd paste de dinţi cu gust de fructe, speciale pentru copii, laptele pentru faţă „Vimalen" etc.

În cadrul extinderii sortimentelor sale, întreprinderea Elbe-Chemie, din Berlin, a prezentat o nouă glicerină gelificată, pentru piele, în tuburi de aluminiu.

În sectorul săpunurilor de toaletă, în noi culori şi parfumuri, s-a remarcat săpunul „Actola" cu 68% acizi graşi, al întreprinderii Rumbo-Seifenwerk, din Freital, parfumat în mirosuri palmoil, mentolate, iasomie, trandafir, garoafe, ace de pin.

În general, toate produsele de cosmetică se disting printr-un ambalaj şi o prezentare excepţional de atrăgătoare.

Ing. S.M.

SINTEZA NOBELIULUI

Nobeliul este al 10-lea element artificial, avînd numărul atomic 102. Dintre cele zece elemente transuranice, două — — şi anume neptuniul şi plutoniul — se găsesc în natură în cantităţi minime în urma bombardării uraniului cu neutroni liberi; următoarele opt sînt exclusiv artificiale şi chiar dacă ar fi existat în natură, ar fi dispărut de mult din cauza descompunerii radioactive.

La obţinerea elementelor noi cu ajutorul ciclotronului, folosind particule α, nu s-a putut avansa în seria transuranelor decît cu cîte două elemente deodată; de exemplu din elementul 96, curiu, s-a obţinut elementul 98, californiu. Folosind particule accelerate mai grele, ca de exemplu ioni de carbon, s-au putut sări deodată şase locuri, cu ioni de nitrogen şapte, iar cu ioni de oxigen opt locuri. Se va obţine un progres şi mai mare dacă se vor pune în funcţiune ciclotroni pentru ioni şi mai grei. Se crede că, în acest caz, se vor putea sintetiza încă aproximativ şase elemente noi peste nobeliu, dar apoi descompunerea radioactivă şi fisiunea spontană vor pune o limită izolării elementelor noi.

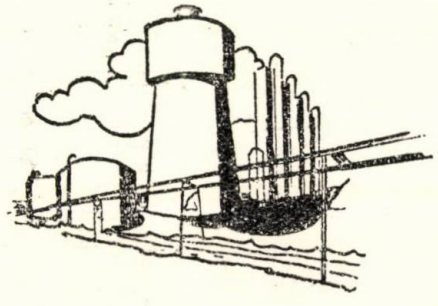
Elementul 102, nobeliul, a fost sintetizat prin fuzionarea ionului izotopului greu de carbon ^{13}C cu un atom de curiu (elementul 96). Pentru a putea obţine un element cît mai stabil, s-a întrebuinţat ca materie primă izotopul cel mai greu al curiului, cu greutatea atomică 244. Acesta a fost sintetizat din plutoniu, prin iradiere cu neutroni. La bombardarea curiului s-a utilizat o nouă metodă, şi anume: un strat subţire de ^{244}Cm a fost depozitat pe un suport de aluminiu. Elementul nou format prin bombardament şi lovit afară din suport se colectează într-o foaie de masă plastică. Între suport şi foaia de masă plastică se intercalează o placă foarte subţire de aluminiu, pentru a preveni impurificarea elementului nou, cu curiu antrenat.

Foaia de masă plastică a fost apoi arsă pe un disc de platină şi prezenţa nobeliului a fost direct observată în reziduu, prin măsurarea perioadei de înjumătăţire. Nobeliul emite particule α avînd o energie de 8,5 MeV, are o perioadă de înjumătăţire de 10—12 minute şi o greutate atomică de 251, sau mai probabil, 253.

S-au observat în total 17 atomi de nobeliu, însă acest număr de atomi a fost suficient, atît pentru identificarea fizică, cît şi pentru cea chimică. În încercările chimice s-a lucrat cu schimbători de ioni. Partea activă a fost absorbită într-o coloană, umplută cu un schimbător de cation sintetic şi apoi eluată cu acid α-hidroxi-*i*-butiric sau cu acid clorhidric. Nobeliul nu prezintă fenomenul de fisiune spontană. Experienţele au fost reproductibile.

Nobeliul a fost sintetizat în urma unei colaborări între savanţii suedezi, englezi şi americani. Acest element este penultimul din seria actinidelor.

După Chemistry and Industry, nr. 42, 1957



MŰSZAKI KÖNYVTÁR ORSZÁGOS MÚZEUM 1958

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

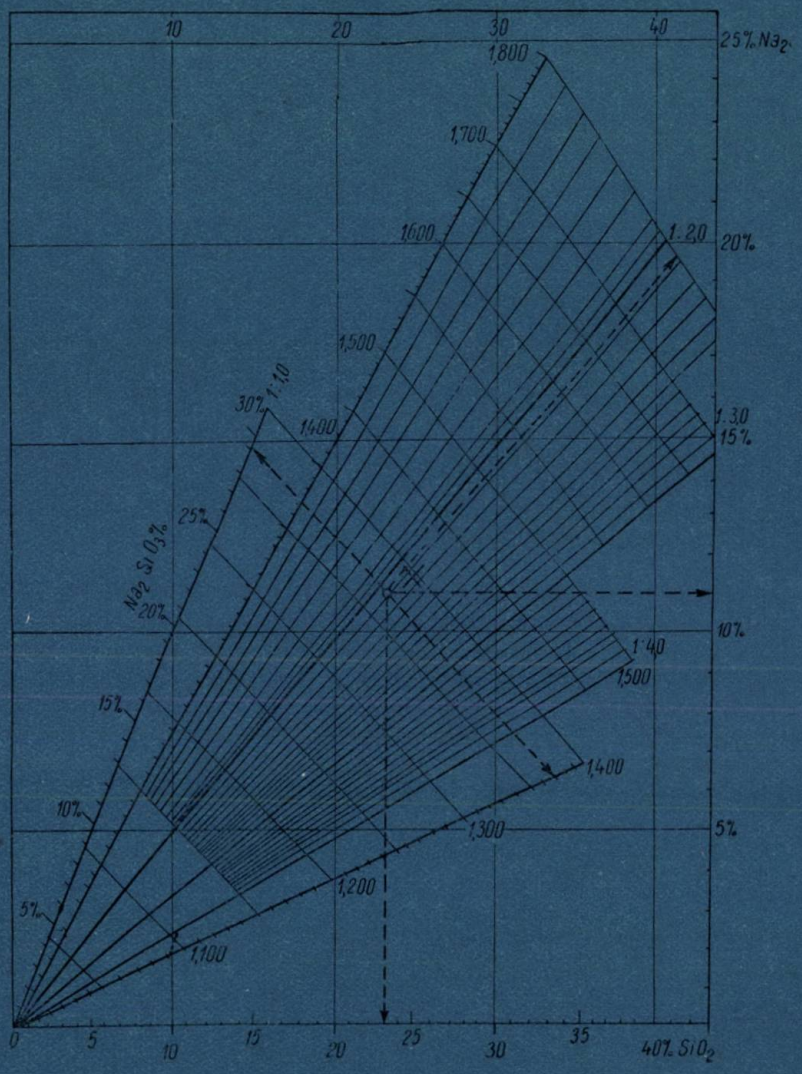
Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective, cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj I, telefon 3.07.30.

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. St. Lupan, redactor responsabil adjunct, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, — laureat al Premiului de Stat, conf. I. Drimuș, — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. C. Liteanu, acad. prof. dr. ing. C. D. Nenițescu, — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, prof. dr. ing. Cr. Simionescu, — membru corespondent al Academiei R.P.R. și laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, prof. dr. ing. M. Zapan.

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei, și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R. P. R. — Redacția: București str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon. 3.57.28. și 3.07.30. Administrația și Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A.S.I.T. din întreaga țară precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central A.S.I.T. 071012 DOC B.R.P.R. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri lei 30 anual. Prețul unui exemplar 5 lei

Nomograma soluțiilor de sticlă solubilă



Exemplu :

Densitatea unei soluții de sticlă solubilă este $d_{20} = 1{,}370$, iar conținutul de Na_2O (stabilit prin titrare) este $a = 11\,\%$.

Punctul x cu cotele de mai sus se găsește pe raza OX corespunzătoare unui „modul" ($SiO_2 : Na_2O$) $m = 2{,}06$.

Soluția dată va avea, deci, un conținut de SiO_2 : $b = 23\,\%$, care se citește pe axa orizontală (jos) și o concentrație :

$$c = a + b = 34\,\%$$

(în tabele, pentru modulul și densitatea de mai sus, se găsește aceeași valoare).

O soluție de metasilicat de sodiu cu aceeași densitate, dar cu un a diferit ($a = 15\,\%$), va avea o concentrație :

$$c' = 29\,\%.$$

care se citește pe raza de modul 1 : 1,0 (Na_2SiO_3).

Cu această nomogramă, orice soluție, care are doi dintre parametrii a, b, c, d și m de mai sus cunoscuți, este complet determinată.

C, 285 — Întreprinderea Poligr. nr. 3 — R.P.R.

Lei 5

E 1446
KAT

REVISTA DE CHIMIE

Könyvtár TULAJDONA
Institut de Documentare Tehnică BUCUREȘTI
CSERE - WYMIANA - ОБМЕН

SUMAR

* * *, 1 Mai 237
S. Ţilenschi, Măsurarea experimentală a suprafeţei specifice. 239
S. Popa, V. Lambrino şi D. Tănăsescu, Contribuţii la cunoaşterea corelaţiei dintre structura chimică a pămînturilor active şi proprietăţile lor fizico-chimice de suprafaţă. 246
R. Abramovici, D. Kohn şi A. Iakabfi, Corpuri abrazive pe bază de liant oxid de calciu. 250
C. Bodea, E. Milian, V. Tămaş şi E. Kolosy, Asupra preparării şi acţiunii antimălurice a arsanilatului de mercur. 253
M. Petre, Folosirea sulfitului de sodiu în procesul de extracţie a taninului din lemnul de stejar 255
L. Fey, Consideraţii asupra folosirii soluţiei de bisulfit pentru adiţionări la grupări carbonilice 259
A. Süszer, O metodă simplă de preparare a compuşilor complecşi ai cromului cu clor şi cu acizi graşi. 262
LABORATOR 264
NOTE. 272
DOCUMENTARE. 277
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE 288
RECENZII 291
DIN ACTIVITATEA A.S.I.T. 292
INDICI TEHNICO-ECONOMICI 293

5

MAI 1958

REVISTA DE CHIMIE
ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Nr. 5
ANUL IX
Mai
1958

СОДЕРЖАНИЕ

* * * 1 Мая . . . 237
С. Циленский. Экспериментальное измерение удельной поверхности . . . 239
С. Попа, В. Ламбрино и Д. Танасеску, К вопросу соотношения между химической структурой активных земель и их поверхностными физико-химическими свойствами . . . 246
Р. Абрамович, Д. Кон и А. Якобфи, Абразивные вещества на основе окиси кальция как связующего . . . 250
К. Бодя, Е. Миллиян, В. Тамаш и Е. Колоси, О приготовлении и действии арсанилата ртути для борьбы с пшеничной головней . . . 253
М. Петре, Применение сульфита натрия в процессе извлечения таннина из дубовой древесины . . . 255
Л. Фей, Соображения по использованию бисульфитного раствора для реакций присоединения карбониловым группам . . . 259
А. Зюсер, Новый метод приготовления комплексных соединений хрома с хлором и жирными кислотами . . . 262
ЛАБОРАТОРИЯ . . . 264
ЗАМЕТКИ . . . 272
ДОКУМЕНТАЦИЯ . . . 277
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ . . . 288
РЕЦЕНЗИИ . . . 291
ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ А.С.И.Т. . . . 292
ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ . . . 293

SOMMAIRE

* * *. Le 1er mai . . . 237
S. Tilenschi. Mesure expérimentelle de la surface spécifique . . . 239
S. Popa, V. Lambrino et D. Tănăsescu. Contributions à la connaissance de la corrélation entre la structure chimique des terres actives et leurs propriétés phisico-chimiques superficielles . . . 246
R. Abramovici, D. Kohn et A. Jacabfy. Abrasifs à base de liants d'oxide de chaux . . . 250
C. Bodea, E. Milian, V. Tămaş et E. Kolosy. L'obtention et l'action fongicide sur la carie du blé de l'arsanylate de mercure . . . 253
M. Petre. L'utilisation du sulfite de sodium dans le procès d'extraction du tannin à partir du bois de chêne . 255
L. Fey. Considérations sur l'utilisation des solutions bisulfitiques dans les réactions d'addition aux groupes carbonyliques . . . 259
A. Süszer. Une méthode simple pour l'obtention de composés complèxes du chrome avec chlore et acides gras 262
LABORATOIRE . . . 264
NOTES . . . 272
DOCUMENTATION . . . 277
NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES . . . 288
RECENSIONS . . . 291
DE L'ACTIVITÉ A.S.I.T. . . . 292
INDEXES TECHNICO-ECONOMIQUES . . . 293

INHALTSVERZEICHNIS

* * * Der 1. Mai . . . 237
S. Tilenschi. Die experimentelle Messung der spezifischen Oberfläche . . . 239
S. Popa, V. Lambrino und D. Tănăsescu. Beitrag zum Begriff der Korrelation zwischen der chemischen Struktur der aktiven Erden und deren physikalisch-chemischen Oberflächeneigenschaften. . . . 246
R. Abramovici, D. Kohn und A. Jakabfy. Schleifmittel auf Grund von Calciumoxid-Bindemittel . . . 250
C. Bodea, E. Milian, V. Tămaş und E. Kolosy. Die Herstellung und Eigenschaften von Quecksilberarsanylat als Bekämpfungsmittel des Weizensteinbrands . . . 253
M. Petre. Anwendung von Natriumsulfit im Prozess der Tanninextraktion aus Eichholz . . . 255
L. Fey. Bemerkungen über die Anwendung der Bisulfitlösungen für Additionsreaktionen an die Carbonyl-Gruppen . . . 259
A. Süszer. Eine einfache Methode für die Herstellung von Komplexverbindungen des Chroms mit Chlor und Fettsäuren . . . 262
LABORATORIUM . . . 264
NOTIZZEN . . . 272
DOKUMENTATION . . . 277
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT . . . 288
REZENSIONEN . . . 291
AUS DER A.S.I.T. – TAETIGKEIT . . . 292
TECHNISCHE-OEKONOMISCHE KENNZIFFERN . . . 293

CONTENTS

* * *. The 1rst may . . . 237
S. Tilenschi. Experimental measurement of the specific surface . . . 239
S. Popa, V. Lambrino and D. Tănăsescu. Contributions to the knowledge of the relation between the chemical structure of active earth and their physical-chemical surface properties . . . 246
R. Abramovici, D. Kohn and A. Jakabfy. Abrasives with calcium oxide as binding matter . 250
C. Bodea, E. Milian, V. Tămaş and E. Kolosy. On the obtention and the anti wheat's stinking smut action of mercury arsanylate . . . 253
M. Petre. Utilisation of sodium sulfite in the extraction process of tannin from the wood of common oak 255
L. Fey. Considerations on the utilisation of bisulfite solutions for additive reactions to the carbonylic groups 259
A. Süszer. A simple method for the obtention of complex compounds of chromium with chlorine and fatty acids 262
LABORATORY . . . 264
NOTES . . . 272
DOCUMENTATION . . . 277
ECONOMIC AND INDUSTRIAL REPORTS FROM THE WHOLE WORLD . . . 288
REVIEWS . . . 291
FROM THE A.S.I.T. – ACTIVITY . . . 292
TECHNICAL AND ECONOMIC INDEXES . . . 293

ORSZÁGOS MŰSZ. LKI KÖNYVTÁR 1888

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

С. Циленский: Экспериментальное измерение удельной поверхности.

В статье рассматриваются методы экспериментального измерения поверхности. Методы делятся на две группы: I. Общие физико-химические методы и II. Адсорбционные методы. Помимо физической характеристики уточнен также структурный тип ряда адсорбентов и катализаторов; определены изотермы абсолютной абсорбции и выяснена природа сил Ван дер Ваальса.

Д.К. 541.183 :541 :123
Revista de Chimie, IX, (1958) nr. 5 (Mai)

С. Попа, В. Ламбрино и Д. Танасеску: К вопросу соотношения между химической структурой активных земель и их поверхностными физико-хмическими свойствами.

На основе настоящей работы удалось повысить адсорбционную способность путем смешения и подогрева естественных земель. Достигнуто повышение механической прочности и устойчивости к воде. Создана возможность использования этих смесей в качестве катализаторов при обработке нефтяных продуктов.

Д.К. 661.1 3.44/.45
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

Р. Абрамович, Д. Кон и А. Якобфи: Абразивные вещества на основе окиси кальция как связующего.

На основе производственного процесса кремнезем-кальциевых и глинисто-кальциевых продуктов, используемых как строительные материалы, разработан новый тип абразивного материала с минеральным связующим.

Используемый материал-трасс-с одной стороны является абразивным элементом, а с другой — источником окислов, необходимых для образования связующих веществ.

Д.К. 621.921 :666.91
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

К. Бодя, Е. Миллиян, В. Тамаш и Е. Колоси: О приготовлении и действии арсанилата ртути для борьбы с головней.

Авторы задались целью подвергнуть испытанию орсанилат ртути в качестве фунгицида и инсектицида. Посредством лабораторных методов установлено, что данное вещество обладает весьма эффективным действием как фунгицид против головни.

Д.К. 547.254.9 :547.553.2 :581.2
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

М. Петре: Применение сулфита натрия в процессе извлечения таннина из дубовой древесины.

Добавление сульфита натрия в процессе извлечения танина из неокоренной дубовой древесины в количестве 1,75% о по отношению к высушенному на воздухе материалу и обработка 25° Bé раствора 2% пиросульфитом натрия по отношению к чистому таннину, обладает следующими преимуществами: повышение выхода при экстрагировании по 10—12%, улучшение аналитических показателей продукта.

Д.К. 661.734.2 :546.332.24
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

Л. Фей: Соображения по использованию бисумфитнного раствора для реакит присоядинения к карбонимным группам.

На основе классических уравнений равновесия указыватся что бисульфитный растров, без наличия двуокиси и сульфита является найболее подходящим в отношении скорости и равновесия реакций присоединения бисульфита. В целях скоростного и точного определения систем двуокись-бисульфит, бисульфит-сульфит и сульфит-гидроокись рекомендуется проведение иодометрического титрования с последующим определением образовавшейся иодистоводородной кислоты.

Д.К. 661.246 : 545.223
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

А. Зюсер: Новый метод приготовления комплексных соединений хрома с хлором и жирными кислотами.

Комплексные соединения трехвалентного хрома, содержащего в моледуле хлор и жирные кислоты, применяются для гидрофобизации текстильных волокон, кож, бумаги и стекла. В работе описывается простой однофазный способ приготовления этих соединений.

Д.К. 541.456 :665.12 : 547.257.2
Revista de Chimie, IX, (1958) nr. 5 (Mai)

В. Армяну и Д. Бардаии: Новый полумикрогравиметрический способ определения ртути.

На основе лабораторных исследований разработан новый метод полумикрогравиметрического определения ртути.

Из раствора соли ртути осаждают ртуть, добавляя иодистого калия, м-фенилендиамина и раствора сернокислой меди. Получается комплексное соединение, отвечающее формуле

$$[Cu \cdot m\text{-phen}_2][HgJ_4].$$

Осадок промывают, сушат при 110° С и затем взвешивают.

Фактор равен 0,20302.

Д.К. 545.83 : 546.4)
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

А. Мисс и И. Кону: Определение пенициллина в разбавленных растворах иодометрическим способом.

В представляемой работе указывается, что определение пенициллина является возможным в разбавленных растворах, при соблюдении следующих условий: для разложения пенициллина концентрация раствора в NaOH должна составлять 0,2 к; для получения правильных значений при титровании иода тиосульфатом, добавляется 0,5% раствор KI. В этих условиях относительная погрешность не превышает ± 3,3%.

Д.К. 615.779.932.545.223
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

О. Леовяну, К. Кристеску и М. Каларашану: Приготовление сульфацетамида.

Исследован метод приготовления сульфацетамида, исходя от п-ацетиламинобензолсульфонамида. Замещение укусного ангидрида уксусной кислотой повело к снижению удельного расхода сульфаниламида, а также к снижению себестоимости продукта.

Д.К. 547.541.521
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

RESUMÉS

T i l e n s c h i : **Mesure expérimentelle de la surface spécifique.**

On discute les diverses méthodes de mesure expérimentelle de la surface, groupées en deux classes : I. Méthodes physico-chimiques générales et II. Méthodes d'absorbtion.

On a établi les charactéristiques physiques, ainsi que le type structural de nombreux absorbants et catalyseurs ; l'auteur détermine aussi les isothèrmes absolues d'absorbtion. On a éclairci la nature des forces Van der Waals.

CD 541.183 : 541.128
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

S. P o p a, V. L a m b r i n o et D. T ă n ă s e s c u : **Contributions à la connaissance de la correlation entre la structure chimique des terres actives et leurs propriétés physico-chimiques superficielles.**

Les recherches ont conduit aux conclusions suivantes : on a réussi à augmenter la capacité d'adsorbtion en mélangeant et chauffant des terres naturelles ; on a réalisé une meilleure résistance mécanique et une stabilité à l'eau ; il est possible d'utiliser ces mélanges comme catalyseurs dans le traitement des produits petrolifères.

CD 661.183.44/.45
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

R. A b r a m o v i c i, D. K o h n et A. J a k a b f y : **Abrasifs à base de liants d'oxide de chaux.**

Dans la fabrication des produits silico-calcaires et argile-calcaires, utilisés comme matériaux de construction, on a élaboré un nouveau type d'abrasif avec liant minéral.

Le matériel utilisé — le trass — constitue d'une part l'élément abrasif, d'autre part la source d'oxides nécessaires à la formation du liant.

CD 621.921 : 666.91
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

C. B o d e a, E. M i l i a n, V. T ă m a ş et E. K o l o s y : **L'obtention et l'action fongicide sur la carie du blé de l'arsanylate de mercure.**

Les auteurs ont expérimenté l'arsanylate de mercure comme fongicide et insécticide. Au moyen de recherches de laboratoire, on a établi que la substance mentionnée posséde une efficacité remarquable comme fongicide contre la carie du blé.

CD 547.254.9 : 547.558.2 : 581.2
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

M. P e t r e : **L'utilisation du sulfite de sodium dans le procès d'extraction du tannin à partir du bois de chêne.**

Par addition du sulfite de sodium en proportion de 1,75 % rapporté au matériel (seché à l'air) dans le procés d'extraction du tannin à partir du bois de chêne nonécorcé et le traitement de la solution de 25°Bé avec pyrosulfite de sodium 2 %, on obtient des rendements augmentés (de 10—12 %) et des indèxes analytiques meilleurs du produit.

CD 661.784.2 : 546.332.24
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

L. F e y : **Considerations sur l'utilisation des solutions bisulfitiques dans les réactions d'addition au groupes carbonyliques.**

On préconise la solution bisulfitique comme étant la plus favorable du point de vue de la vitesse et de l'équilibre des réactions d'addition bisulfitique. Pour le dosage rapide et précis des systèmes bioxide-bisulfite, bisulfite-sulfite et sulfite-hydroxide on recommande la titration iodométrique, suivie du dosage de l'acide iodhydrique formé à l'aide de la méthode iodate-iodure.

CD 661.246 : 545.223
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

A. S ü s z e r : **Une méthode simple pour l'obtention de composés complèxes du chrome avec chlore et acides gras.**

Les composés complèxes du chrome trivalent, qui contiennent du chlore et des acides gras dans leur molécule, sont utilisés pour la hydrophobisation des fibres textiles, du cuir, du papier et du verre.

Dans cet article, on présente une méthode simple de préparation de ces composés en une seule étape.

CD 541.486 : 665.12 : 547.257.2
Revista de Chimie, IX, (1958) nr. 5 (Mai)

V. A r m e a n u et D. B a r d a n : **Une nouvelle méthode semi-microgravimètrique pour le dosage du mercure.**

Les auteurs ont élaboré une nouvelle méthode pour la détermination semi-microgravimètrique du mercure. En utilisant une solution diluée de sel de Hg, on precipite le mercure an ajoutant du KJ, *m*-phénylénediamine et une solution de H_2SO_4. La combinaison complèxe précipitée a la formule : $[Cu \cdot m\text{-phèn}_2][HgJ_4]$. Le précipité est lavé, séché à 110°C et pesé. Facteur pour Hg = 0,20302.

CD 545.83 : 546.49
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 5 (Mai)

A. M i s s et I. C o n u : **Dosage iodométrique de la pennycilline dans les solutions diluées.**

La pennycilline peut être déterminée dans les solutions diluées dans les conditions suivantes : on utilise une solution de NaOH 0,2 *n* pour la décomposition de la penycilline et une addition de 0,5 % KJ pour obtenir des valeurs correctes dans la titration du iode avec du thiosulfate.

L'erreur relative este de $\pm$ 3,3 %.

CD 615.779.923 : 545.223
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

O. L e o v e a n u, C. C r i s t e s c u et M. C ă l ă r ă ş a n u : **La préparation de la sulfacetamide.**

On a étudié une méthode de préparation de la sulfacetamide, à partir de la *p*-acétylamino-benzolsulphonamide.

La substitution de l'anhydride acétique par l'acide acétique et la consommation spécifique réduite de sulfanylamide contribuent à l'abaissement sensible du prix.

CD 547.541.521
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

KURZREFERATE

S. Tilenschi: **Die experimentelle Messung der spezifischen Oberfläche.**

Es werden die verschiedenen experimentellen Methoden für die Messung der Oberfläche untersucht und in zwei Gruppen aufgeteilt: I. Allgemeine physikalisch-chemische Methoden und II. Adsorbtionsmethoden. Der Verfasser stellte sowohl die physikalischen Charakteristiken, als auch den Strukturentyp mehrerer Adsorbenten und Katalysatoren fest; es wurden die absolute Adsorbtionsisothermen bestimmt und die Art der Van der Waals-Kräfte geklärt.

DK 541.183 : 541.128
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 5 (Mai)

S. Popa. V. Lambrino und D. Tănăsescu: **Beitrag zum Begriff der Korrelation zwischen der chemischen Struktur der aktiven Erden und deren physikalisch-chemischen Oberflächeneigenschaften.**

Das Studium der aktiven Erden führte zu folgenden Schlussfolgerungen: der Adsorbtionswert wurde durch Mischen der natürlichen Erden und Wärmen erhöht; es wurde eine erhöhte mechanische Widerstandsfähigkeit und Stabilität gegen Wassereinwirkung erzielt; diese Gemische können als Katalysatoren für die Behandlung von Erdölprodukten Anwendung finden.

DK 661.183.44/.45
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 5 (Mai)

R. Abramovici, D. Kohn und A. Jakabfi: **Schleifmittel auf Grund von Calciumoxid-Bindemittel.**

Im Herstellungsprozess der Silika-Kalkstein-und Tonerde-Silika-Produkte, die als Baumaterialien dienen, wurde ein neues Schleifmittel mit Mineralbindemittel erhalten.

Als Rohstoff dient Trass, welcher einerseits das eigentliche Schleifmittel darstellt, andererseits die Oxide für die bindende Substanz liefert.

DK 621.921.666.91
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 5 (Mai

C. Bodea, E. Milian, V. Tămaş und E. Kolosy: **Die Herstellung und Eigenschaften von Queksilberarsanylat als Bekämpfungsmittel des Weizensteinbrands.**

Die Verfasser untersuchten die Wirkung von Queksilberarsanylat als Insektenbekämpfungsmittel und Fungizid.

Auf Grund von Laboratoriumsversuchen wurde festgestellt dass die genannte Substanz eine hohe Wirksamkeit gegen Weizensteinbrand besitzt.

DK 547.254.9 : 547.558.2 : 581.2
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 5 (Mai)

M. Petre: **Anwendung von Natriumsulfit im Prozess der Tanninextraktion aus Eichholz.**

Durch Einführen von 1,75 % Natriumsulfit (bezogen auf das luftgetrocknete Material) im Extraktionsprozess von Tannin aus nicht abgerindetem Eichholz und Behandeln der 25°Bé-Lösung mit Natriumpyrosulfit 2 % werden höhere Extraktionsausbeuten (um 10—12 %) und verbesserte analytische Kennzifern des Endproduktes erzielt.

DK 662.734.2 : 546.332.24
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 5 (Mai)

L. Fey: **Bemerkungen über die Anwendung der Bisulfitlösungen für die Additionsreaktionen an die Carbonyl-Gruppen.**

Der Verfasser zeigt dass die Bisulfitlösung vom Standpunkt der Schnelligkeit und des Gleichgewichts der Bisulfitadditionsreaktionen die geeigneteste wäre.

Die schnelle und genaue Bestimmung der Systemen Dioxid-Bisulfit, Bisulfit-Sulfit und Sulfit-Hydroxid kann durch iodometrische Titration, von Bestimmung des gebildeten Iodwasserstoffs mittels der Methode mit Iodat-Iodid gefolgt, erreicht werden.

DK 661.246 : 545.223
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 5 (Mai)

A. Süszer: **Eine einfache Methode für die Herstellung von Komplexverbindungen des Chroms mit Chlor und Fettsäuren.**

Die Komplexverbindungen des dreiwertigen Chroms mit Chlor und Fettsäuren werden für die wasserabweisende Ausrüstung von Textilfibern, Leder, Papier und Glas verwendet. Es wird eine einfache, einstufige Herstellungsmethode für diese Verbindungen beschrieben.

DK 541.486 : 665.12 : 547.257.2
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 5 (Mai)

V. Armeanu und D. Bardan: **Eine neue halbmikrogravimetrische Bestimmungsmethode für Quecksilber.**

Es wird mit einer verdünnter Quecksilbersalz-Lösung gearbeitet. Der Niederschlag erfolgt mittels KJ, *m*-Phenylendiamin und einer Schwefelsäurelösung. Es bildet sich eine komplexe Verbindung folgender Zusammensetzung: $[Cu \cdot m\text{-phen}_2][HgJ_4]$. Der Niederschlag wird gewaschen, bei 110°C getrocknet und gewogen. Der Überführungsfaktor für Hg = 0,20302.

DK 545.83 : 546.49
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 5 (Mai)

A. Miss und I. Conu: **Iodometrische Bestimmung von Pennycillin aus verdünnten Lösungen.**

Pennycillin kann in verdünnten Lösungen unter Einhalten folgender Bedingungen bestimmt werden: für die Zersetzung des Pennycillin ist eine 0,2 *n* NaOH-Lösung nötig; um korrekte Werte bei der Titration von Iod mit Thiosulfat zu erhalten, wird der Lösung 0,5% KJ zugesetzt. Der relative Faktor ist ± 3,3%.

DK 615.779.932 : 545.223
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 5 (Mai)

O. Leoveanu, C. Cristescu und M. Călărăşanu: **Herstellung von Sulfacetamid.**

Es wurde eine Herstellungsmethode für Sulfacetamid aus *p*-Acetylaminobenzolsulphonamid untersucht.

Der Ersatz von Essigsäureanhydrid durch Essigsäure und der geringe spezifische Verbrauch von Sulfanylamid bedingt eine merkliche Verringerung des Kostenpreises.

DK 547.541.521
Revista de Chimie IX. (1958) nr. 5 (Mai)

SUMMARIES

S. Tilenschi: **Experimental measurement of the specific surface.**

The article presents the methods of measuring experimentally the surface. These methods are divided in two groups: I. Physical-chemical general methods and II. Adsorbtion methods. The physical characteristics, as well as the structural and catalysts are established. The author determined also the absolute adsorbtion isotherms and cleared up the nature of Van der Waals forces.

DC 541.183 : 541.128
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

S. Popa, V. Lambrino and D. Tănăsescu: **Contributions to the knowledge of the relation between chemical structure of active earth and their physical chemical surface properties.**

From the study issued following conclusions: the adsorbtion capacity was increased by mixing natural earths and heating; an increased mechanical and water resistence was realised; it appears possible to utilise these mixtures as catal sts in the treatment of petroleum products.

DC 661.183.44/.45
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

R. Abramovici, D. Kohn and A. Jakabfi: **Abrasives with calcium oxide as binding matter.**

Based on the manufacture of silica-limestone and silica-clay products, used as construction materials, a new type of abrasive with mineral binding matter was realised.

The material used was trass, being on one part the abrasive element, on the other it supplies the oxides forming the binding matter.

DC 621.921 : 666.91
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

C. Bodea, E. Milian, V. Tămaș and E. Kolosy: **On the obtention and the anti wheat's stinking smut action of mercury arsanylate.**

The authors investigated upon the fungicid and insecticid action of mercury arsanylate.

By laboratory tests, it was established that this product is highly efficient like anti wheat's stinking smut fungicide.

DC 547.254.9 : 547.558.2 : 581.2
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

M. Petre: **Utilisation of sodium sulfite in the extraction process of tannin from the wood of common oak.**

By adding sodium sulfite in the process of tannin extraction from the common oak unstripped wood (in amounts of 1,75% from the air-dried material) and treating the 25°Bé solution with sodium pyrosulfite 2 %, increased yields (on 10—12 %) and higher analytical indexes of the product are realised.

DC 661.734.2 : 546.332.24
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

L. Fey: **Considerations on the utilisation of bisulfitic solutions for additive reactions to the carbonylic group.**

The author showed that the bisulfite solution reacts most favorably from the point of view of the speedness and equilibrium of the bisulfitic addition reactions.

In view of the rapid and exact determination of the systems dioxid-bisulfite, bisulfite-sulfite and sulfite-hydroxide, the author recomends a iodometric titration followed by the determination of the iodhydric acid by the method of iodate-iodide.

DC 661.246 : 545.223
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

A. Süszer: **A simple method for the obtention of complex compounds of chromium with chlorine and fatty acids.**

The complex compounds of the trivalent chromium, which contain chlorine and fatty acids, are used for the hydrophobisation of textile fibres, leather, paper and glass. The present article describes a simple single-stage method for the obtention of this compounds.

DC 541.486 : 665.12 : 547.257.2
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

V. Armeanu and D. Bardan: **A new semi-microgravimetric method for the determination of mercury.**

A diluted solution of a mercuric salt was used and the precipitation of mercury was carried out with KJ, *m*-phenilendiamine and a H_2SO_4 solution. A complex salt of the formule [Cu. *m*-phen$_2$] [HgJ_4] is formed. The precipitate is washed, dried at 110°C and weighed. Transformation factor for Hg = 0,20302.

DC 545.83 : 546.49
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

A. Miss and I. Conu: **Determination of pennycilline from dilute solutions by the iodometric method.**

The authors presented a method of determination for pennycilline from dilute solutions in the following conditions: the concentration of the NaOH solution for the decomposition of the pennycilline must be 0,2 *n*; in view of obtaining correct values at the titration of iodine by thiosulfate, 0,5 % KJ is added to the solution. The relative error is of $\pm$ 3,3 %.

DC 615.779.932 : 545.223
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

O. Leoveanu, C. Cristescu and M. Călărășanu: **Obtention of sulfacetamide.**

A method of obtention of the sulfacetamide from *p*-acetylaminobenzolsulphonamide was studied. The substitution of acetic anhydride by acetic acid and the low specific consumption of sulfanylamide determined a sensible lowering of the production cost.

DC 547.541.521
Revista de Chimie IX, (1958) nr. 5 (Mai)

REVISTA DE CHIMIE

Nr. 5
MAI
ANUL IX
1958

1 MAI ZIUA FRĂȚIEI ȘI SOLIDARITĂȚII INTERNAȚIONALE A CELOR CE MUNCESC

In toate țările lumii, ziua de 1 Mai, sărbătoarea scumpă a celor ce muncesc de pretutindeni, este întîmpinată și în acest an, conform tradiției printr-o puternică manifestare a unității și solidarității internaționale a oamenilor muncii. Trăsătura caracteristică zilelor noastre este transformarea socialismului într-un sistem mondial, care se consolidează și se dezvoltă continuu, este cauza nobilă pentru apărarea păcii în lume, pentru care luptă activ astăzi sute de milioane de oameni.

Succesele dobîndite de popoarele țărilor socialiste, procesul continuu de eliberare a unor țări de sub jugul colonialismului, conduc la slăbirea neîncetată a imperialismului în lume, deplasînd tot mai accentuat raportul de forțe pe arena internațională de partea socialismului. Astăzi, ideile socialismului au cuprins milioane de oameni din toate țările.

„Manifestul Păcii" lansat de consfătuirea de la Moscova a reprezentanților celor 64 de partide comuniste și muncitorești arată deschis că problema „război sau coexistență pașnică" a devenit problema fundamentală a politicii mondiale. Perspectiva groaznicelor suferințe și a dezastrului pe care l-ar aduce un al treilea război mondial, care ar fi un război nuclear, ca urmare a cursei înarmărilor atomice ce au declanșat-o S.U.A., a ridicat la acțiune mase largi, oameni de cele mai diverse orientări din țările capitaliste. Ne aflăm în fața unei mișcări a luptătorilor pentru pace fără seamăn în istorie.

Recenta hotărîre a Uniunii Sovietice de a înceta unilateral experiențele cu armele nucleare, izvorînd din dorința fierbinte de a face primul pas pe calea dezarmării atomice este un exemplu pe care oamenii muncii de pretutindeni, toate popoarele îl cer să-l urmeze neapărat și celelalte puteri occidentale care posedă arme nucleare — respectiv S.U.A. și Marea Britanie.

Uriașul val de proteste al partizanilor păcii împotriva cercurilor imperialiste care se opun dezarmării atomice a cuprins întreaga lume. In Anglia, de pildă, la șase zile de la hotărîrea guvernului sovietic de a înceta unilateral experiențele cu armele nucleare, o coloană de partizani ai păcii, lungă de o milă, a desfășurat impresionanta manifestație înscrisă în cronica frămîntatei noastre epoci sub numele de „Marșul Păcii". Ea a parcurs pe jos timp de patru zile drumul de la Londra pînă la Aldermaston, unde este instalat marele centru atomic englez.

Intensificarea luptei pentru apărarea păcii, împotriva primejdiei unui război nuclear, este lozinca sub care oamenii muncii de pretutindeni întîmpină sărbătorirea zilei de 1 Mai a acestui an.

Intr-adevăr, cercurile agresive americane, care în ultimii cinci ani au cheltuit cu înarmarea peste 200 miliarde de dolari, punînd poveri grele pe umerii poporului american, nu țin seamă că în S.U.A. se găsesc astăzi în suferință peste șase milioane de șomeri, de două ori mai mult decît în aceeași perioadă a anului trecut. Acțiunile provocatoare ale Statelor Unite, care trimit avioane încărcate cu bombe atomice și cu hidrogen deasupra regiunilor arctice, în direcția frontierelor U.R.S.S., țin lumea întreagă sub amenințarea unui îngrozitor război atomic.

De aceea, cu adîncă satisfacție a aprobat întreaga omenire intervenția energică și demascatoare a delegației sovietice la Consiliul de Securitate a ONU-ului, a acțiunilor criminale ale belicoșilor conducători americani care împing pînă la ultima limită atentatul pregătit împotriva păcii.

Inițiativa guvernului sovietic pentru convocarea unei conferințe la nivel înalt a găsit un ecou fără precedent în opinia publică mondială. In vasta campanie de masă pentru zădărnicirea planurilor cercurilor agresive, pentru convocarea conferinței marilor puteri, se alătură din tot sufletul și poporul nostru. In zilele de 21-22 iunie se va ține la București, Conferința națională a mișcării pentru pace din Republica Populară Romînă. Această acțiune se încadrează în pregătirile ce au loc în întreaga lume în vederea Congresului mondial al popoarelor pentru dezarmare și coexistență pașnică (Stockholm 16-22 iulie).

Țara noastră care face parte din lagărul socialist, se călăuzește în politica sa externă de principiul leninist al coexistenței pașnice. Noi am sprijinit și sprijinim orice acțiune în beneficiul consolidării păcii și am întreprins propriile noastre acțiuni pentru dezvoltarea relațiilor între state, cum

este, de pildă, propunerea guvernului R.P. Romînă în vederea unei înțelegeri între statele balcanice. Vizita tov. Chivu Stoica și a persoanelor care l-au însoțit într-o serie de țări asiatice, este și ea o contribuție pe linia coexistenței pașnice.

La marea sărbătoare internațională a zilei de 1 Mai, oamenii muncii din țara noastră participă cu însuflețită bucurie. A devenit o tradiție ca la sărbătorile sale scumpe — ca aceasta a întîiului de mai — poporul nostru să facă un bilanț al victoriilor sale, să privească cu mîndrie justificată în urmă, la realizările obținute sub conducerea Partidului Muncitoresc Romîn.

In 1957, volumul producției industriale a fost de 4,2 ori mai mare decît în anul 1948 ; producția mijloacelor de producție s-a mărit în această perioadă de peste cinci ori, iar producția bunurilor de consum de aproape trei ori și jumătate. In ramurile construcției de mașini, ca și în industria materialelor de construcții, producția a crescut față de anul 1948 de aproape opt ori, iar în industria chimică, de aproape șapte ori.

In cîțiva ani au fost construite 24 de termo- și hidrocentrale, iar în prezent se apropie de terminare lucrările marii hidrocentrale „V. I. Lenin" de la Bicaz. La începutul acestui an, puterea instalată a centralelor electrice este de două ori mai mare decît puterea instalată în vechea Romînie.

Lucrările recentei consfătuiri de la Constanța a lucrătorilor din domeniul agriculturii, au scos în evidență și realizările însemnate în politica de transformare socialistă a agriculturii noastre. Peste 1 500 000 familii de țărani muncitori, convingîndu-se prin propria lor experiență de roadele marii producții socialiste, au pornit cu încredere pe drumul arătat de partid — drumul cooperativizării agriculturii. Sectorul socialist din agricultură cuprinde astăzi 52,4% din suprafața agricolă a țării.

In construcția socialistă a patriei noastre, un aport însemnat îl aduce și industria noastră chimică. Pe șantierele marilor uzine chimice — fabrica de cauciuc sintetic de 50 000 t/an capacitate finală, complexul chimic de la Borzești, uzina de îngrășăminte azotoase Roznov de 210 000 t/an, uzina de sodă Govora de 150 000 t/an, uzina de celuloză pentru celofibră din stuf de la Brăila — lucrările se desfășoară cu avînt patriotic. La sfîrșitul acestui an, vor intra în producție uzina de acid sulfuric și superfosfați de la Năvodari și uzina de fibre sintetice Relon, de la Săvinești.

Paralel cu ritmul însuflețit ce se desfășoară pe șantierele noilor unități ale industriei chimice, în toate fabricile industriei noastre chimice muncitorii, tehnicienii, inginerii și funcționarii se străduiesc să obțină noi victorii în muncă. Realizarea și depășirea planului pe trimestrul I în industria chimică anorganică cu 106,5% și în industria chimică organică cu 103,1% reprezintă o realizare pe care au raportat-o cu cinste Partidului și Guvernului oamenii muncii din industria chimică. Faptul de a fi realizat și depășit planul de producție pe primul trimestru al anului, la clor cu 107,5%, la îngrășăminte fosfatice cu 103,4%, la îngrășăminte azotoase cu 104,1%, la carbid cu 105,4%, la coloranți organici cu 111,1%, la hîrtie total 103,2% etc. constituie un aport prețios la lupta pentru îmbunătățirea continuă a nivelului de trai a poporului nostru, lege de neclintit a partidului nostru.

Ca o răsplată binemeritată, în cursul lunii aprilie au fost decernate în mod festiv steagurile de întreprinderi fruntașe pe ramuri, pe semestrul II 1957, fabricilor „București" — mase plastice, Distileria nr. 2 — „Margina", „N. Bălcescu" Zărnești și Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej" Baia Mare. De asemenea, au fost evidențiate fabicile „Carbochim" — Cluj, „Karl Liebnicht", „Reactivul" — București și Salina Ocnele Mari.

Pentru a întîmpina marea sărbătoare a clasei muncitoare internaționale, în cinstea zilei de 1 Mai, Colectivul de muncă al Combinatului chimic nr. 2 Tîrnăveni, a lansat o chemare sub lozinca: „Să grăbim dezvoltarea industriei chimice din țara noastră!". În această patriotică chemare la întrecere socialistă, colectivul de muncă al combinatului din Tîrnăveni și-a luat angajamentul să depășească planul producției globale pe anul 1958 cu 11 milioane lei, din care 600 000 pînă la 1 Mai, realizînd peste plan următoarele cantități de produse:

— carbid 1 500 t, dintre care 500 t pînă la 1 Mai ;

— îngrășăminte fosfatice 1 200 t, din care 400 t pînă la 1 Mai;

— plăci faianță 60 000 m² din care 15 000 m² pînă la 1 Mai;

— sulfat aluminiu 700 t, din care 170 t pînă la 1 Mai;

— bicromat de sodiu 120 t, din care 40 t pînă la 1 Mai.

De asemenea, s-a angajat să realizeze economii peste plan, de 1 200 000 lei, din care 400 000 lei pînă la 1 Mai; să realizeze — față de anul 1957 — o creștere a productivității muncii cu 6,5%, iar față de planul pe 1958, cu 2,4%; să obțină acumulări peste plan în valoare de 2 000 000 lei, din care 600 000 lei pînă la 1 Mai etc.

Numeroasele angajamente ale Colectivului de muncă de la Combinatul chimic nr. 2, ca și răspunsul entuziast la această chemare la întreceri pe care l-au dat colectivele de muncă de la toate întreprinderile chimice din țara noastră, dovedesc patriotismul fierbinte al muncitorilor, tehnicienilor, inginerilor și funcționarilor din industria noastră chimică.

Întîmpinînd cu succese în muncă, în întrecerea socialistă, ziua măreață a frăției și solidarității internaționale a celor ce muncesc din toată lumea, ziua de 1 Mai, lucrătorii din industria noastră chimică luptă cu entuziasm, alături de toți oamenii muncii din patria noastră, să clădească cu trăinicie construcția socialistă a scumpei noaste patrii, Republica Populară Romînă, să asigure un trai fericit și pașnic poporului nostru.

MĂSURAREA EXPERIMENTALĂ A SUPRAFEŢEI SPECIFICE

Dr. S. Ţilenschi

1. SUPRAFAŢA unităţii de volum (uneori şi de masă) a corpurilor poroase compacte sau a pulberilor, denumită „suprafaţă specifică", este o mărime fizico-chimică fundamentală. Această mărime interesează, deopotrivă, cele mai diverse aplicaţii ale chimiei suprafeţelor : adsorbo-separarea şi analiza gazelor sau a soluţiilor, cataliza,chimia solidelor, fiziologia, agrotehnica etc.

Influenţa zonelor de discontinuitate dintre faze (interlinii, interfeţe etc.), neglijată în termodinamica clasică, nu se poate neglija totdeauna după cum a atras atenţia şi J. Gibbs, în introducerea sa la termodinamica sistemelor eterogene.

În mod riguros, aceste faze de discontinuitate trebuie să fie încorporate în toate relaţiile de echilibru termodinamic şi cinetic (ecuaţiile potenţialului, ale entropiei, ale fazelor etc.). Din aceste motive, măsurarea suprafeţei specifice este o operaţie strict necesară, atît în ştiinţă, cît şi în aplicaţiile industriale moderne.

În diferitele articole şi lucrări de specialitate sau tratate (v. bibliografia), se descriu parţial una sau mai multe dintre numeroasele metode propuse pentru măsurarea suprafeţei, completîndu-se, uneori, şi cu studiul calitativ al neomogenităţii, care interesează foarte mult cataliza.

În acest articol, ne vom limita numai la metodele de măsură experimentală a suprafeţei, împărţind aceste metode în două categorii :

I. metode fizice şi fizico-chimice generale şi

II. metode de adsorbţie.

În prealabil, se va aminti pe scurt şi metoda determinării indirecte, prin calcul din alte mărimi.

Calculul suprafeţei specifice

Multă vreme, suprafaţa specifică s-a determinat indirect prin calcul, din caracteristicile care se puteau măsura mai lesne : dimensiunile şi forma corpurilor, granulozitatea, porozitatea şi masa specifică [1, 2, 3, 4, 5].

Se cunoaşte, de exemplu, relaţia (Ostwald, Dumanski) :

$$S = \alpha \frac{1}{x} \text{ sau } S = \frac{\alpha}{\delta} \cdot \frac{1}{x}, \qquad (1)$$

în care :

x este dimensiunea particulelor din care se compune corpul (presupuse egale) ;

α — coeficientul de formă (= 4,86 pentru sferă, 6 pentru cub etc.) ;

δ — densitatea, de care se ţine seamă atunci cînd S este raportat la *unitatea de masă.*

Pentru materialele granulate fără o formă definită, se recomandă ca α să depăşească cu 20—70% factorul cubic (Richards).

Pentru materialele care se întrebuinţează cel mai des în practică, calculul se face pe baza granulozităţii (curba granulometrică).

Considerînd suprafaţa granulelor unei clase i, de greutate ΔZ_i, egală cu suprafaţa unei granule medii de diametru ΔX_i (diametru egal — la rîndul său — cu media aritmetică a granulelor maxime şi minime din clasa respectivă : X_i şi X_{i+1}), se obţine o relaţie cunoscută mai de mult :

$$S = \frac{1}{100} \frac{\alpha}{\delta} \sum_1^n \frac{2}{X_i + X_{i+1}} Z_i \,. \qquad (2)$$

După cum arată însă Huber-Panu, relaţia (2) poate duce la rezultate foarte depărtate de realitate. De aceea, autorul citat stabileşte o relaţie nouă, mai exactă, şi anume :

$$S = \frac{1}{100} \cdot \frac{\alpha}{\delta} \sum_1^n \frac{\ln x_{i+1} - \ln x_i}{X_{i+1} - X_i} \Delta Z_i \,, \qquad (3)$$

în care ΔZ_i *este greutatea granulelor din clasa* i*).

Relaţia (3) poate da, uneori, rezultate mai bune, întrucît în această relaţie, după cum arată autorul ei, se ţine seamă de toată gama dimensiunilor unei clase (presupunînd, bineînţeles, că aceste dimensiuni variază continuu şi în realitate).

Determinarea prin calcul a suprafeţei specifice trebuie să se completeze totdeauna şi cu observaţia directă sau cu instrumente optice, prin care rezultatele se controlează şi se îmbunătăţesc simţitor.

Unele *materiale de construcţie* (betonul, cimentul), *produsele ceramice* sau *combustibilii*, se mai caracterizează încă şi astăzi prin porozitate, iar în locul suprafeţei specifice se foloseşte această mărime care se determină mai lesne. În stadiul actual al tehnicii, acest procedeu este însă neştiinţific şi neindicat.

I. METODE FIZICE ŞI FIZICO-CHIMICE GENERALE

Aceste metode comportă capitolul cel mai vast.

S-au propus foarte multe fenomene fizice şi fizico-chimice, pe baza cărora se poate determina suprafaţa specifică : *permeabilitatea capilară, difuziunea, difracţia, interferenţa, permeabilitatea şi conductibilitatea termică, udarea, dizolvarea, polarizarea electrozilor, cristalizarea în pori* etc.

Metodele bazate pe aceste fenomene sînt, totuşi, puţin răspîndite, aplicîndu-se numai în anumite cazuri speciale. De exemplu, metoda permeabilităţii se aplică la studiul şi caracterizarea *filtrelor* sau a *coloanelor de umplutură* ; metoda conductibilităţii se aplică la materialele uşoare şi foarte poroase ; *analiza röntgenografică* numai la cristale etc. De aceea, nu vom insista prea mult nici asupra acestor metode, care — cu toată importanţa unora dintre ele — sînt depăşite de metoda adsorbţiei.

Aceste metode prezintă trei dificultăţi principale, şi anume : se limitează numai la anumite

*) $\sum_1^n \Delta Z = 100$

corpuri speciale, cer — în general — timp foarte îndelungat şi nu dau decît o valoare apropiată a suprafeţei (cu excepţia metodelor röntgenografice şi a umectării).

După cum se va vedea în continuare, mult mai comode şi în acelaşi timp mai precise sînt metodele de adsorbţie, în special cele bazate pe adsorbţia gazelor. Aceste metode s-au generalizat în ultimul timp şi tind să le înlocuiască pe toate celelalte, chiar şi în aplicaţiile mai speciale, cum ar fi la controlul materialelor de construcţie, în biologie, fiziologie etc.

II. DETERMINAREA SUPRAFEŢEI SPECIFICE PRIN ADSORBŢIE

S-a propus un mare număr de metode pentru determinarea prin adsorbţie a suprafeţei specifice. Acestea au fost împărţite în două categorii :

— *metode bazate pe absorbţia din soluţii* şi

— *metode bazate pe adsorbţia gazelor şi a vaporilor,* care sînt cele mai importante.

Energia de legătură a primului strat de adsorbţie (monomolecular) fiind, în general, mai mare decît a celorlalte straturi şi, de asemenea, mai mare decît *energia de condensare* (de exemplu, energia de adsorbţie a He este de circa 25 de ori mai mare decît energia de condensare), adsorbţia primului strat oferă un mijloc excelent de determinare a suprafeţei.

În acest scop, trebuie îndeplinite — a priori — două condiţii, şi anume :

— stratul de adsorbţie determinat trebuie să fie un strat strict monomolecular (nici mai mic, nici mai mare) ;

— să se cunoască cu precizie suficientă modul de împachetaj (orientare) şi dimensiunile aparente ale moleculelor (suprafaţa „moleculară" sau diametrul aparent).

Vom vedea, pe rînd, la fiecare dintre metodele descrise, cum sînt îndeplinite aceste condiţii.

a) *Metodele de adsorbţie a soluţiilor*

1. *Metoda* Rehbinder. Rehbinder fiind unul dintre primii cercetători care au aplicat adsorbţia din soluţii la studiul suprafeţelor şi al „densităţii superficiale" (nr. de molecule de pe unitatea de suprafaţă), am denumit această metodă, pentru prescurtare, metoda Rehbinder.

Metoda este foarte simplă. Se determină izoterma tensiunii superficiale şi se transformă apoi pe baza formulei lui Gibbs :

$$a = \frac{-C}{RT}\frac{d\sigma}{dc}, \qquad (1)$$

în *izotermă de adsorbţie.* Această operaţie se poate face automat (grafic) după o metodă propusă de acelaşi autor.

Întrucît stratul de adsorbţie „în soluţie" este totdeauna monomolecular, coeficientul de saturaţie al adsorbţiei (a_∞) va da direct densitatea superficială :

$$\frac{1}{q} = a_\infty \cdot N_{av},$$

în care q este suprafaţa ocupată de o moleculă.

Metoda se poate aplica şi la pulberi sau la alte corpuri solide, determinîndu-se variaţia concentraţiei soluţiilor şi apoi — prin diferenţă — izoterma de adsorbţie. În acest caz, adsorbţia (a_∞) depinde de tipul izotermei de adsorbţie şi de densitatea superficială, ca şi la gaze sau vapori (v. cap. următor).

2. *Metoda* Paneth-Radu. Această metodă este una dintre primele metode de adsorbţie în soluţie aplicate în tehnică la determinarea suprafeţei specifice.

Se bazează pe adsorbţia unor coloranţi (albastru de metilen etc.), fiind foarte bună pentru determinările de serie, aproximative, din fabrici. Metoda este descrisă în toate manualele de specialitate şi nu vom insista mai mult aici, nici asupra acesteia.

3. *Metoda atomilor marcaţi* (indicatori radioactivi). Deşi, după nume, pare recentă, această metodă este, totuşi, *una dintre cele mai vechi metode de determinare a suprafeţei şi una dintre primele aplicaţii ale atomilor marcaţi în analiza fizico-chimică.* A fost pusă la punct de F. Paneth, înaintea metodei precedente [11], servind la verificarea metodei P. Radu.

Metoda este asemănătoare celorlalte metode, cum şi tuturor metodelor de analiză cu ajutorul izotopilor radioactivi.

În primele determinări, s-a utilizat ca izotop radioactiv ThB. Acesta fiind un izotop al Pb, s-a aplicat la determinarea suprafeţei pulberilor de $PbSO_4$ sau $PbCsO_4$, în soluţii de $Pb(NO_3)_2$ cu o concentraţie cunoscută.

Metoda atomilor marcaţi se limitează la cazurile asemănătoare celui de mai sus, dar, prin obţinerea radioizotopilor artificiali numărul izotopilor radioactivi fiind mult mai mare decît pe vremea cînd s-a propus această metodă, se poate generaliza.

b) *Metode prin adsorbţia gazelor şi a vaporilor*

Metoda adsorbţiei din soluţii fiind limitată ca posibilităţi şi supusă la erori, uneori apreciabile : 10 — 20% şi chiar mai mult, metoda adsorbţiei gazelor şi a vaporilor rămîne singura metodă, care este — în acelaşi timp — şi comodă şi exactă.

A luat naştere o dată cu teoria „stratului monomolecular". De aceea, primele determinări exacte cu această metodă s-au făcut în cazurile în care se aplică *izoterma lui* Langmuir.

Prin stabilirea izotermelor stratului multiplu (polimolecular), metoda s-a generalizat apoi (BET) la toate cazurile, dar mult mai tîrziu, şi anume în momentul cînd s-a observat că se pot folosi pentru determinări şi anumiţi *vapori,* la temperaturi mai puţin joase (—50 pînă la —100°C), cu aceeaşi precizie ca şi gazele şi cu o sensibilitate mult mai mare (datorită coeficientului de adsorbţie mult mai mare al vaporilor decît al gazelor).

1. Metoda simplă a adsorbției gazelor

Reamintim că, potrivit raționamentului cinetic, pe care l-a făcut Langmuir la stabilirea izotermei sale :

$$a = \frac{a_\infty bp}{1 + bp}, \qquad (1)$$

raportul

$$\theta = \frac{a}{a_\infty} = \frac{S}{S_\infty},$$

stabilit conform relației (1), reprezintă : *„fracțiunea de suprafață a adsorbantului, care este ocupată de moleculele adsorbitului"*. Întrucît la limită ($p \to \infty$) a devine : $a = a_\infty$, urmează de aici că suprafața specifică S a adsorbantului va fi :

$$S = a_\infty \cdot N_{av} \cdot q, \qquad (2)$$

în care :

S și q au aceeași semnificație ca și pînă acum, iar

a și a_∞ — sînt coeficienții de adsorbție, exprimați în moli/cm³ sau în moli/g, după cum este exprimat și S.

Relația (1) este folosită numai în anumite cazuri (cazurile cînd adsorbția corespunde tipului I al izotermelor care se vor descrie mai jos). S-a verificat pentru prima dată la adsorbția unor gaze care urmează legile gazelor ideale, la temperaturi joase și la presiuni foarte mici. De aceea, primele determinări ale suprafeței prin această metodă s-au făcut în aceleeași condiții, întrebuințîndu-se ca gaze de adsorbție N_2, H_2, Ar și He.

Dimensiunile moleculare (q din relația (1) sau diametrul aparent), necesare calculelor, se pot determina experimental prin metoda adsorbției din soluții, descrisă anterior [10], sau se calculează din V_m al gazului în stare lichidă sau solidă.

În primele determinări, Langmuir a verificat rezultatele obținute pe adsorbanți obișnuiți, prin repetarea experiențelor cu material de suprafață cunoscută geometric : plăci de mică, cuarț, sticlă etc. Prin adsorbția N_2, s-a găsit o densitate superficială $\Delta N_2 = 0{,}17 \times 10^{14}$ molecule/cm², față de $\Delta = 0{,}66 \cdot 10^{15}$, densitatea moleculelor corespunzătoare azotului lichid, conform relației evidente :

$$\Delta = \left(\frac{M}{\gamma N_{av}}\right)^{2/3}. \qquad (3)$$

De aici se pot trage două concluzii, și anume :

— straturile de N_2 adsorbit la temperaturi joase sînt straturi monomoleculare ;

— moleculele din aceste straturi nu ocupă în întregime suprafața adsorbantului, nici la saturație.

Aceste fapte se pot explica, la rîndul lor, prin două cauze diferite :

— moleculele N_2 nu pătrund în toți porii adsorbantului ;

— cîmpul de forțe reziduale al adsorbantului nu are în toate punctele același potențial față de moleculele adsorbite.

Experiența a dovedit că, de fapt, și una și alta dintre aceste explicații sînt juste. De aceea, pentru determinările mai precise, se folosesc și alte gaze (Ar, He)la temperatura He — lichid sau vaporii gazelor lichefiate, care au o afinitate de adsorbție mai mare (C_2H_2, C_2H_4 etc.), înlocuindu-se, pentru calcul, izoterma (1) cu altă izotermă care ține mai bine seamă de varietatea cîmpului de adsorbție [14].

Tehnica de lucru

Tehnica de lucru pentru aplicarea acestei metode constă în determinarea *izotermei de adsorbție*. Mijloacele experimentale necesare vor fi, deci, aceleași ca și la determinarea izotermei de adsorbție a gazelor.

Determinarea punctelor de echilibru ale izotermei se face, de obicei, numai prin metoda statică. Metoda dinamică nu s-a aplicat pînă acum pentru determinări de suprafață specifică, deși, dacă se consideră precauțiile luate, de exemplu, de către autorul articolului de față la determinarea tensiunii de vapori, această metodă se poate aplica tot atît de bine și la determinarea suprafeței.

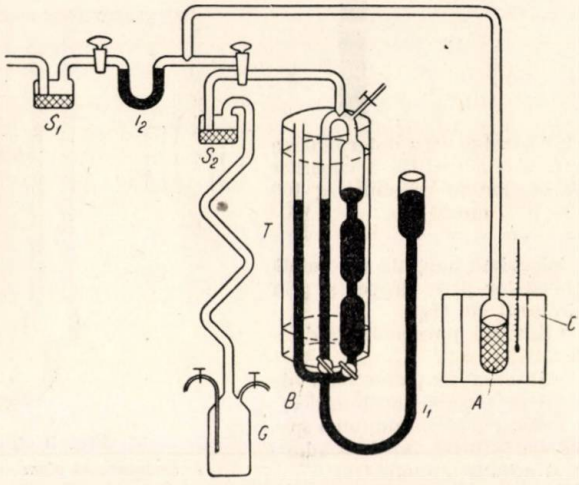


Fig. 1. Schema instalației originale A. Titoff, pentru adsorbția gazelor :

A — vas de adsorbție ; *B* — cuvetă de gaz — manometrică ; *C* — cuptor sau termostat ; *G* — gazometru : $S_{1,2}$ — vase spălat gaz (turnuri) ; $i_{1,2}$ — închizătoare cu Hg ; *T* — termostat cu apă.

Măsurătorile se pot face prin cele două metode, de asemenea cunoscute, fie volumetric, fie gravimetric.

Totdeauna se vor întrebuința însă aparatele de măsură cele mai precise, și anume manometre de Hg cu citire microscopică, catetometre, termostate, balanțe de precizie (microbalanțe de cuarț sau electromagnetice).

Se iau, de asemenea, aceleași precauții și pentru asigurarea purității cît mai mari a adsorbantului și a gazelor.

Evacuarea (degazarea) adsorbantului se face totdeauna înaintea fiecărei serii de determinări, chiar în instalația de adsorbție.

În acest scop, instalația trebuie să fie prevăzută, cu un cuptor electric, ușor manevrabil, care se înlocuiește după aceea cu un termostat de temperaturi joase.

În fig. 1, s-a reprezentat schema unei instalații de adsorbție statică, după A. Titoff, una dintre primele instalații folosite în tehnica adsorbției gazelor. Celelalte instalații folosite după aceea nu diferă de instalația lui Titoff decît prin modificări și completări de detaliu, după cum se vede și din fig. 2, în care s-a reprezentat schema unei instalații

recente pentru determinarea la presiuni mici (< 100 mm Hg), cum şi din fig. 3, în care se redă instalaţia după autorii metodei BET. Perfecţionările cele mai importante, aduse acestor instalaţii în decursul timpului, sînt :

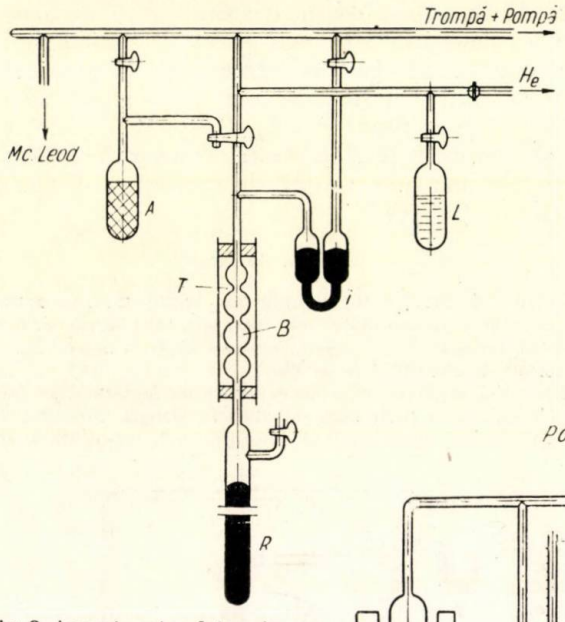


Fig. 2. Aparat pentru determinarea izotermei de adsorbţie a vaporilor sau a gazelor, la presiune < 100 mm Hg.

— înlocuirea parţială sau totală a robinetelor prin trape şi prin închizătorul cu Hg ;

— utilizarea pompelor de difuziune :

— utilizarea termometrelor de tensiuni de vapori (tensimetrice) ;

— reducerea la minimum a spaţiului mort dintre vasul cu adsorbant şi primul manometru.

În fig. 4, s-a reprezentat un detaliu dintr-o asemenea instalaţie, reprezentînd vasul cu adsorbant (A) şi termometrul tensiometric (*T*), care se introduc într-un acelaşi termostat comun (*Th*).

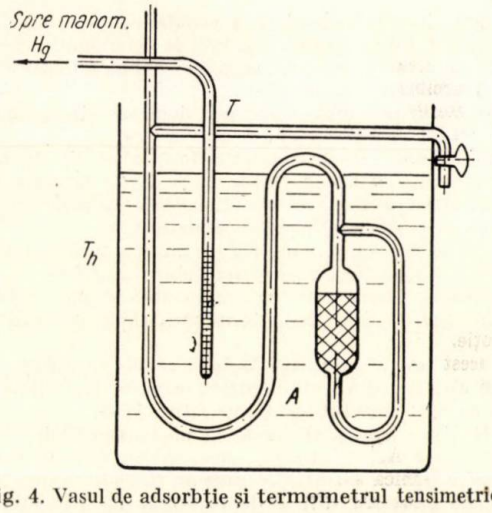


Fig. 4. Vasul de adsorbţie şi termometrul tensimetric.

Dimensiunile relative ale acestei părţi din instalaţie se aleg cît mai mici posibil, deoarece cele mai mari erori la determinarea izotermei sînt date de *corecţia volumului mort*.

Pentru punerea în funcţiune a termometrului *T*, se presează vaporii lichidului respectiv pînă la condensare ; prin ridicarea nivelului Hg din manometru (nereprezentat în fig. 2), se închid robinetele şi se menţine temperatura la termostat cît mai constantă.

Orice variaţie, cît de mică, a temperaturii va provoca o variaţie în starea de agregare a lichidului din *T*, care se observă imediat.

Luînd toate precauţiile amintite, se poate obţine o variaţie de presiuni de echilibru de 0,05 mm, cu o eroare de ±0,01 mm Hg.

Metoda gravimetrică este tot atît de întrebuinţată ca şi metoda precedentă, asupra căreia are chiar unele avantaje, şi anume :

— nu necesită *corecţia volumului mort*, de care depinde cel mai mult precizia măsurătorilor volumetrice ;

— *presiunea de echilibru* se poate schimba şi stabili cu cea mai mare uşurinţă, schimbînd

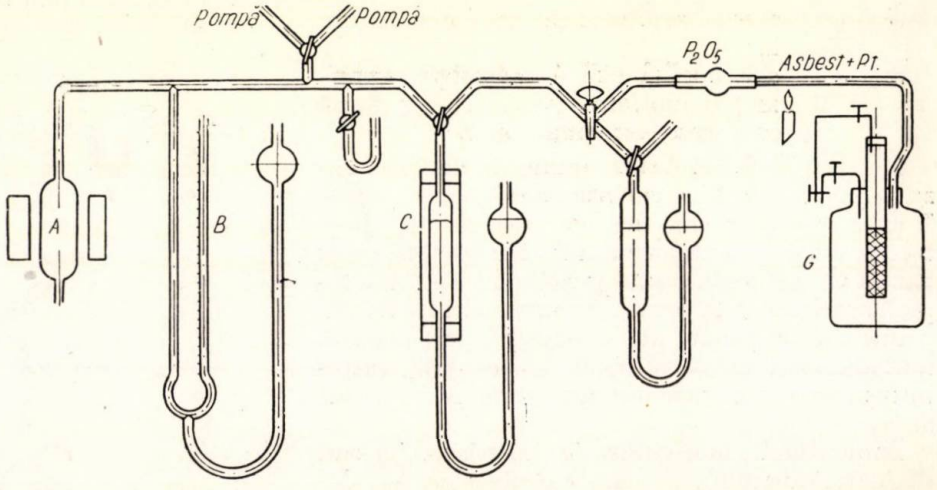


Fig. 3. Instalaţia după S. Brunauer. Mersul operaţiilor :
1 — se degazează adsorbantul din *A* ; *2* — se determină spaţiul mort cu He ($=V_{He}$) ; *3* — se măsoară volumul gazului înainte de adsorbţie ($=V_t$) ; *4* — se măsoară volumul gazului după adsorbţie ($=V_r$) ;
$V = V_t - V_r - V_{He}\,(1+\alpha)$ ($\alpha \leqslant 10\%$)

temperatura lichidului care se află permanent în prezenţa adsorbantului ;

— *sensibilitatea* metodei se poate mări prin mărirea sensibilităţii balanţei.

Una dintre cele mai vechi şi mai răspîndite balanţe aplicate în acest scop este aşa-numita „balanţă Mac Bain".

În fig. 5, s-a reprezentat sumar schema unei asemenea instalaţii statice.

Avînd la bază izoterma lui Langmuir, metodele de determinare respective vor fi afectate de toate insuficienţele şi abaterile pe care le prezintă izoterma lui Langmuir :

— nu se aplică adsorbanţilor a căror activitate se manifestă la presiuni mari (condensare capilară) ;

— stabilirea saturaţiei (a_∞) se face numai prin extrapolare grafică, care necesită — de obicei — un număr mare de puncte pe izotermă şi un timp îndelungat ;

— nu se stabileşte decît partea din suprafaţa ocupată de adsorbant.

Aceste insuficienţe au fost lichidate total, sau numai parţial, prin cea de-a doua metodă de determinare a suprafeţei specifice pe această cale : metoda BET.

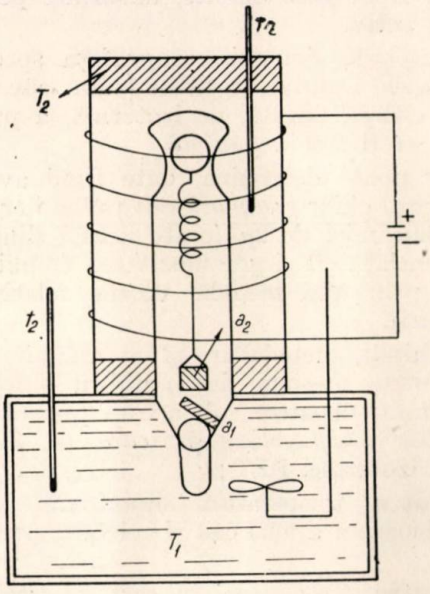


Fig. 5. Balanţa de adsorbţie (cuarţ)

2. Metoda BET

Autorii acestei metode (Brunauer, Emmett şi Teller), au plecat de la observaţia cunoscută că izoterma de adsorbţie analitică nu redă fenomenul tocmai în acele cazuri, *în care curba stabilită experimental trece printr-un punct de inflexiune*, care lipseşte de pe *izoterma teoretică a lui Langmuir*.

Considerînd că această schimbare de formă a izotermei trebuie să corespundă unei *schimbări de structură* a stratului de adsorbţie şi că acest strat, conform *teoriei potenţialului* (Polanyi), poate fi şi *polimolecular*, cei trei autori au dedus printr-un raţionament cinetic (ca şi Langmuir) o *nouă izotermă*, care prevede şi inflexiunea respectivă sau chiar *două inflexiuni*, după „tipul de izotermă" (1–5) căruia aparţine izoterma respectivă, ceea ce se poate vedea în fig. 6.

Nu intrăm aici în alte amănunte ale acestei teorii, care se vor discuta ulterior.

Observăm că, şi prin metoda BET, determinarea suprafeţei se face *absolut pe baza aceloraşi măsurători experimentale ca şi prin celelalte metode.*

Singura deosebire a acestei metode, faţă de celelalte, constă în faptul că parametrul a din relaţia (1) se poate determina şi *din alte puncte ale izotermei, nu numai din punctul* a_∞ *propiu-zis.*

Considerînd, de exemplu, prima ecuaţie BET, cea mai simplă, care reprezintă — de fapt — — numai tipurile 1—3 ale izotermelor :

$$\frac{p}{v(p_s - p)} = \frac{1}{v_\infty - c} + \frac{c-1}{v_\infty - c} \times \frac{p}{p_s}, \qquad (1)$$

se observă că v_∞, parametrul pe care-l căutăm, rezultă din parametrii dreptei

$$y = mx + n,$$

unde coeficientul unghiular $(m) = \frac{c-1}{v_\infty - c}$ şi ordonata la origine $(n) = \frac{1}{v_\infty - c}$, iar y şi x sînt respectiv : membrul 1 al relaţiei (1) şi raportul p/p_s (variabilă independentă).

Aşadar, reprezentînd grafic dreapta $y(x)$, am putea obţine valoarea coeficientului de saturaţie v_∞ şi prin calcul (din parametrii amintiţi a ai dreptei), nu numai prin citire directă sau extrapolare, ca în metoda precedentă.

Acest procedeu a adus însemnate îmbunătăţiri şi înlesniri, *în special metodei de determinare a suprafeţei prin adsorbţie.*

Determinarea directă (pe care Brunauer o denumeşte metodă „empirică") a parametrului v_∞ este tot atît de simplă*.

Se citeşte pe izotermă ordonata primului punct al *„coardei de inflexiune"* (numit punctul *„B"*), care dă cele mai bune rezultate. În cercetările lor, autorii metodei au făcut încercări cu toate cele cinci puncte mai importante ale coardei respective : intersecţia cu axa $y(A)$, prima intersecţie cu izoterma (B), mijlocul coardei (C), a doua intersecţie (extremitate) a coardei şi intersecţia acesteia cu asimptota verticală a izotermei (D). Dintre toate, cele mai bune rezultate le-a dat numai „punctul *B*", după cum se poate vedea din fig. 7.

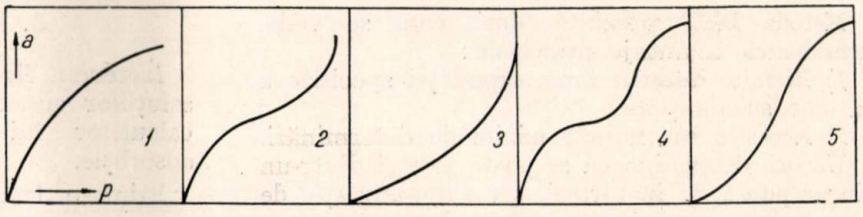


Fig. 6. Cele 5 tipuri de izoterme de adsorbţie

1	2	3	4	5
O_2 pe C activ — 183°C	N_2 pe Fe catal. —195°C	Br_2 pe SiO_2 gel	C_6H_6 pe gel FeO 50°C	H_2O pe C activ 100°C

Densitatea superficială (Δ), necesară în calcule, se află — şi în acest caz — din volumul molecular al uneia dintre stările condensate (de obicei,

*) De fapt, ambele procedee — al citirii directe şi al determinării prin dreapta arătată — sînt empirice, deoarece şi dreapta se stabileşte tot din date experimentale.

al stării lichide), considerînd împachetajul molecular cubic de maximă densitate, de unde :

$$\Delta = \frac{3^{1/2}}{2^{2/3}} V_m^{2/3}/N_{av}^{2/3}, \qquad (2)$$

sau :

$$\Delta = \frac{4 \times 0{,}866}{(4\sqrt{2})^{2/3}} V_m^{2/3}/N_{av}^{2/3}.$$

În tabela 1, se dau 22 dintre cele peste 50 de substanţe şi produse, ale căror suprafeţe specifice

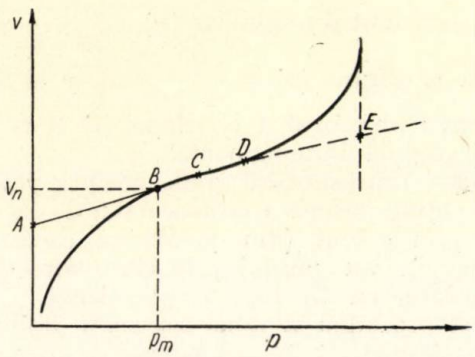


Fig. 7. Cele 5 puncte caracteristice ale inflexiunii izotermei de adsorbţie (după S t. B r u n a u e r).

s-au determinat prin această metodă, în primii ani de aplicare (pînă în anul 1945).

3) Pentru determinare, se poate întrebuinţa orice substanţă, deoarece calculul prevede toate cele cinci tipuri de izoterme.

În tabela 2 se dau ca exemple, rezultatele obţinute cu cinci gaze diferite, adsorbite pe acelaşi cărbune activ.

4) Se poate determina suprafaţa specifică şi pentru acele tipuri de izoterme (cum este tipul 3), la care citirea directă, pe izotermă, a punctului v_∞ (B) ar fi fost *imposibilă.*

5) Se poate determina, date fiind avantajele precedente, chiar *granulozitatea* pulberilor cu particule mai mici de 2μ (peste aceste dimensiuni, atît suprafaţa cît şi granulozitatea trebuie determinate prin altă metodă, erorile relative fiind prea mari).

În schimb, metoda are şi ea anumite limite :

— pentru presiuni de echilibru sub 0,01 — —0,05 mm, deoarece sub aceste presiuni dispar *suprafeţele echipotenţiale pe care se întemeiază* calculul izotermei BET ;

— pentru temperaturi superioare punctului critic, deoarece atunci cad şi celelalte premize ale teoriei ;

— pentru *acele cazuri în care adsorbţia constă aproape exclusiv într-o condensare capilară* (în faţa căreia şi teoria BET s-a dovedit a fi neputincioasă).

Tabela 1

Fe_3O_4	Cu topit	Pumis	Cu metalic	Fe	Ciment	Ni	Litopon calcinat	Hîrtie	TiO_2	Fe activat
0,02	0,23	0,38	0,42	0,55—1,24	1,08	1,27	1,37	1,59	7,88	9,44

Fe + Al_2O_3	Litopon S	Negru C_3H_2	Glauconil	Sticlă buretoasă	Cr_2O_3	C activ DARCOB	Si gel simplu	Si gel dializat	Carbolac I	Darco G
1 103	34,8	64	82	125	228	576	584	614	947	2 123

Metoda BET prezintă, după cum se vede, următoarele avantaje principale :

1) Permite determinarea suprafeţei specifice a tuturor substanţelor.

2) Necesită un număr minim de determinări. Uneori, determinarea se poate face şi dintr-un singur punct, al izotermei, cu o aproximaţie de maximum 20%, observînd că dreapta BET trece foarte aproape de origină şi atunci v se calculează numai din coeficientul unghiular respectiv, *cu o singură valoare a variabilei independente.*

3. Metoda termodinamică

Izoterma fluidelor cu două dimensiuni (sau a soluţiilor superficiale) se poate aplica, conform calculelor lui V o l m e r, şi straturilor de adsorbţie.

Printr-o transformare termodinamică a acelei izoterme se deduce relaţia : $l_n\, p/p_s = B - A/v^2$, (2) în care :

$$A = \frac{10^{16}\, V_a^2\, S^2}{4 \times 606\ RTN_{av}}, \qquad (3)$$

Tabela 2

N_2	N_2	Ar	Ar	O_2	CO	CO_2
−195,8°C	−183°C	−195,8°C	−183°C	−183°C	−183°C	−78°C
795	795	804	839	894	820	853 m^2/g

care se poate reda mai simplu sub forma :

$$S = k \cdot A^{1/2}, \qquad (4)$$

în care 10^{16} este factorul de conversie al Å², în cm², iar celelalte simboluri au aceeaşi semnificaţie ca şi pînă acum.

Pe baza relaţiei (2), se poate determina apoi S.

Dacă se etalonează cu un corp cunoscut, determinînd constanta k din relaţia (4), calculele se reduc la *o singură înmulţire*, fără a mai fi nevoie *nici de densitatea superficială* (Δ). Se dau, în tabela 3, valorile constantei k din relaţia (4), stabilite de către autorii metodei (Harkins-Jura).

Tabela 3

Gazul	N_2	H_2O	$n\,C_4H_{10}$	$n\,C_7H_{10}$
Temperatura	−195,8°C	25°C	0°C	25°C
k	4,06	3,83	13,6	16,9

4. Metoda absolută

Metodele descrise pînă acum implică cunoaşterea dimensiunilor moleculare, care, în general, sînt greu de determinat cu precizie.

O metodă relativ mai nouă decît celelalte, tot termodinamică, permite determinarea suprafeţei specifice şi *fără cunoaşterea dimensiunilor moleculare*. Metoda constă în saturarea pulberii cercetate cu vaporii unui lichid, pînă la formarea primelor straturi care udă pulberea, cu o grosime de circa 25 Å.

După această operaţie, pulberea se introduce prin suflare, într-un calorimetru cu acelaşi lichid, în care se măsoară *căldura degajată prin conversiunea superficială a filmului de lichid depus în prima fază*.

Ca tehnică de lucru, metoda se bazează, deci, tot pe fenomenul udării, care a mai fost aplicat la determinarea suprafeţei specifice.

În tabela 4, se arată — comparativ — rezultatele obţinute prin *metoda absolută* şi prin *metoda BET* la adsorbţia vaporilor a *patru substanţe, cu şase adsorbanţi* diferiţi.

Tabela 4 ($S = m^2/g$)

Adsorbantul \ subst. ads.	N_2	H_2O	$n\,C_6C_{16}$	$n\,C_7H_{16}$	BET N_2/− 195,5°C
TiO_2 I	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8
TiO_2 II	8,7	8,4	—	8,7	8,6
SiO_2 crist.	3,2	3,2	—	3,3	3,2
$BaSO_4$	2,4	2,3	2,2	2,3	2,4
$ZrSO_4$	2,9	2,7	—	—	2,8
$TiO_2 + Al_2O_3$	9,6	11,8	—	—	9,5

Rezultatele foarte bune obţinute permit, nu numai verificarea altor metode, dar şi verificarea dimensiunilor moleculare.

În tabela 5, se redau densităţile superficiale (Δ), găsite de către autorii metodei BET pentru mai multe substanţe adsorbite, atît în stare lichidă, cît şi solidă.

Valorile lui Δ sînt calculate din relaţiile (2).

Graţie acestei metode, s-au putut controla toate premizele teoriilor respective, introducîn-

Tabela 5

DENSITĂŢI SUPERFICIALE (Δ = Å²) NECESARE PENTRU CALCULUL SUPRAFEŢEI SPECIFICE

Substanţa	Solid			Lichid		
	t^0_{solid}	d_{sol}	Δ_s	t^0_{lichid}	d_{lichid}	Δ_{lichid}
N_2	−253	1,126	13,8	−183	0,751	17,0
				−195,5	0,808	16,2
O_2	−253	1,426	12,1	−183	1,14	14,1
Br	−233	1,65	12,8	−183	1,374	14,4
CO	−253	—	13,7	−183	0,763	16,8
CO_2	− 80	1,565	14,1	− 56,6	1,179	17,0
CH_4	−253	—	15,0	−140	0,329	18,1
nC_4H_{10}	—	—	32,0	0	0,601	32,1
NH_3	− 80	—	11,7	− 36	0,688	12,9

du-se, în practica de laborator şi chiar în tehnică, mărimi cu totul noi, pe care pînă ieri le consideram nişte simple speculaţii.

Una dintre substanţele, ale cărei dimensiuni moleculare au fost — se pare — stabilite cu o precizie foarte mare, este anatasul. Suprafaţa specifică a anatasului, $S_{st} = 13{,}8$ m²/g, este luată ca valoare „standard" pentru alte determinări.

Cu toată exactitatea sa, metoda absolută prezintă dezavantajul principal de a fi mult mai greoaie. De aceea, şi aplicabilitatea acestei metode se limitează — cel puţin deocamdată — numai la controlul celorlalte.

S-au mai propus, de asemenea, şi alte metode termodinamice. Se poate determina de exemplu S şi prin cunoaşterea entropiei diferenţiale de adsorbţie, în funcţie *de numărul de molecule-adsorbite* pe cm²/adsorbant. Această mărime se numeşte „adsorbţie absolută", iar izotermele în funcţie de această mărime se numesc *„izoterme absolute"*.

Entropia superficială trece printr-un *minimum*, la completarea primului strat şi permite să se deosebească net acest punct de toate celelalte. Astfel, se poate determina şi *suprafaţa specifică* cu aceeaşi precizie, dar şi cu aceleaşi *greutăţi de lucru*, ca şi prin „metoda absolută".

Ne oprim aici cu descrierea metodelor cunoscute. Numărul mare de metode propuse demonstrează, prin el însuşi, interesul deosebit pe care-l prezintă această problemă, în toate domeniile.

Metodele cele mai simple şi mai precise sînt *metodele de adsorbţie a gazelor* [5, 6]. Dintre celelalte metode, mai simple şi mai precise, dar cu aplicabilitatea mai limitată, fac parte : metoda *granulometrică-optică*, care se va aplica, în deosebi, la produsele cu particule mai mari de 2 μ şi în cazul cînd se cere a se determina *granulozitatea* ca atare, *metoda* Paneth Radu, recomandabilă pentru determinări de serie, rapide şi estimative, ale unor produse cunoscute, din punct de vedere calitativ, *metoda permeabilităţii*, pentru filtre şi coloane cu umpluturi şi, în sfîrşit, *metoda absolută*, pentru determinări de interes ştiinţific şi de control.

Toate rezultatele de mai sus se referă însă numai la *suprafaţa omogenă a corpurilor*. În reali-

tate, *suprafața absolută* este sediul unor transformări continue care modifică neîncetat caracterul „semiconductor" al suprafeței, un alt aspect al problemei, de care ne vom ocupa ulterior.

Bibliografie

1. Ostwald W. O., *Grundriss d. Koll. Chem.*, Berlin, 1909.
2. Buzagh A. V., *Kolloidik*, Leipzig, 1936.
3. Freundlich H., *Kapillarchemie* I, Leipzig, 1930.
4. Krczil F., *Unters. u. Bew. techn. Ads. Stoffe*, I, Leipzig 1931.
5. Manegold E., *Verfahrenstechnik*, 1941, nr. 2, pag. 44.
6. Meurice A. et Ch. *Annal. des prod. ind. chim.* I, Paris 1949.
7. Drinberg, Snedze, Tihomirov, *Tehnol. acop. cu lacuri și vopsele.* I.D.T., 1953, Trad. l. rusă.
8. Fuchs O., *Chem. Ing. Techn.* 24, 1952, pag. 25.
9. Dereaghin B. V., *Koloidnîi Jurn.*, 1946, nr. 1, pag. 1.
10. Brunauer St., *The adsorpt. of gases a. vapours*, I, N.Y. 1945.
11. Meldau R., *Verfahrenstechnik*, 1938, nr. 3, pag. 65.
12. Dumanschi A. V., *Coloizii*, Trad., l. rusă 1948.
13. Putilova I. N., *Lucrări pr. de Chim.* Col. Trad. l. rusă 1954.
14. * * * *Manualul Ing. Chimist*, IV, Ed. tehnică 1954.
15. Emmett P. H., *Advances in Catalysis*, I, 1948, pag. 68.
16. Emmett P. H., *Catalysis*, I, 1954, pag. 31.
17. Kratky, Sekora, Treer., *Z. elchem.* 1942, pag. 587.
18. Huber-Panu I., *Bul. Polit.* Buc. XVII, 1938, nr. 2/3, pag. 177.
19. Dubinin M. M., *Usp. Him.*, 21, 1952, pag. 513.
20. Juhovițki A., Rubinstein L, *Dokl. Ac. Nauk.*, 66, 1949, nr. 1, pag. 73.
21. Kiseliov A. V., *J. Fiz. Him.* 23, 1949, pag. 452.
22. Mantell C. L., *Adsorption*, Mc Graw, 1951.
23. Kruyt H. R., *Colloid Science*, Elsevier I, 1952 .

CONTRIBUȚII LA CUNOAȘTEREA CORELAȚIEI DINTRE STRUCTURA CHIMICĂ A PĂMÎNTURILOR ACTIVE ȘI PROPRIETĂȚILE LOR FIZICO-CHIMICE DE SUPRAFAȚĂ

Dr. Popa Simion, conf. ing. V. Lambrino și asist. ing. D. Tănăsescu

Scopul studiului de față a fost acela de a cerceta corelația ce există între structura chimică și cîteva proprietăți fizico-chimice ale pămînturilor active naturale, în vederea folosirii lor în procesele de cataliză din industria petrolieră.

La noi în țară, cu toate că există numeroase studii asupra pămînturilor „decolorante", naturale sau artificiale, problema studierii proprietăților fizico-chimice, în vederea găsirii unor catalizatori adecvați pentru industria petrolieră, a fost mai puțin abordată. În cele ce urmează, vom analiza această problemă atît din punct de vedere teoretic, cît și din punct de vedere experimental. În acest scop, am urmărit planul de lucru specificat mai jos :

1) o cercetare documentar-teoretică a problemei ;

2) căutarea unor pămînturi active naturale, care să prezinte perspective de a avea proprietăți avantajoase de aplicare în procesele de cataliză ;

3) studiul adsorbției a mai multor sorturi de pămînt de la noi din țară, în funcție de compoziția chimică ;

4) determinarea proprietăților fizico-chimice de adsorbție și a capacității de îmbibiție ;

5) ameliorarea proprietăților de adsorbție, în vederea obținerii unor catalizatori buni pentru industria petrolieră.

Din literatura de specialitate, rezultă că rolul important în activitatea argilelor îl constituie următorii factori :

— suprafața mare a pămînturilor active, marcată prin capacitatea de adsorbție ;

— existența ionilor mobili de hidrogen și de aluminiu în rețeaua cristalină a aluminosilicaților ;

— o mare capacitate de schimb ionic și de imbibiție ;

— o anumită structură chimică între Si, Al, O și H, astfel încît să prezinte un raport optim Al : Si, respectiv Al_2O_3 :SiO_2 de 1 : 2 ;

— conținutul de montmorilonit prezentat de argile ;

— un anumit conținut de apă.

Din teoriile existente relativ la cataliză, mai rezultă, de asemenea, că un rol esențial în creșterea activității catalitice îl joacă asociațiile de catalizatori.

În cele ce urmează, pe baza unora dintre factorii amintiți vom prezenta cîteva argile active din țara noastră, studiate sub raportul capacității de adsorbție, al conținutului de apă și al compoziției chimice, în vederea obținerii unui catalizator bun în operațiile de cracare.

Problema studiului pămînturilor active din țara noastră a fost larg tratată sub raportul acțiunii decolorante, sau sub acela al acțiunii de limpezire a vinurilor.

O serie de cercetări se ocupă de prepararea pămînturilor active pentru decolorare. Din aceste studii se desprinde faptul că pămîntul decolorant brut, denumit Tufăr-Severin și activat sub numele de Sondafin, este cel mai bun din punctul de vedere al decolorării, iar bentonita de Valea Chioarului este un bun limpezitor al vinurilor.

Un studiu asupra capacității de adsorbție, în vederea întrebuințării argilelor romînești în cataliza eterogenă, nu s-a publicat însă pînă acum.

În lucrările noastre experimentale, am folosit următoarele pămînturi active :

— bentonită de Gurasada ;
— bentonita nr. 1 Oraşul Nou ;
— bentonită nr. 2 Oraşul Nou ;
— argilă I de Bucium-Iaşi ;
— argilă II de Bucium-Iaşi ;
— o serie de bentonite de la Valea Chioarului, notate de noi, după straturile de unde au fost extrase, cu numerele 1, 2, 3, 4, 5, 6 şi 7. ;
— o bentonită de Valea Chioarului purificată şi folosită pentru limpezirea vinurilor, notată „bentonită specială".

Toate aceste bentonite au fost studiate în comparaţie cu pămîntul Tufăr-Severin, din care — prin activare — se obţine Sondafin de Baia-Mare.

Lucrările s-au axat pe următoarele aspecte :

a) studiul capacităţii de adsorbţie asupra vaporilor de benzen, în curent dinamic printr-o coloană, în funcţie de compoziţia chimică şi de natura pămînturilor ;

b) capacitatea de adsorbţie, în funcţie de conţinutul de apă ;

c) capacitatea de adsorbţie a benzenului de către amestecurile de diferite pămînturi ;

d) rezistenţa mecanică şi la apă a diferitelor sorturi de pămînt ;

e) capacitatea de imbibiţie ;

f) capacitatea de schimb ionic.

În tabelele următoare, (tabela 3) sînt consemnate rezultatele experimentale obţinute.

Capacitatea de adsorbţie de benzen, pentru majoritatea pămînturilor active naturale creşte cu temperatura, pînă ajunge la un maximum (în jurul temperaturii de 200°C), după care scade uşor cu creşterea temperaturii.

După cum se poate observa din tabela 4, la amestecuri, adsorbţia este mai mare decît la pămînturile luate izolat (cu excepţia bentonitei Tufăr-Severin) ; se observă, de asemenea, că adsorbţia variază foarte puţin cu temperatura.

Analiza rezultatelor

a) Analizînd capacitatea de adsorbţie, în funcţie de felul pămînturilor active şi de analiza chimică, se consideră, conform tabelelor 1, 2 şi 3, următoarele :

— adsorbţia este mai mare la pămînturile de Tufăr-Severin, Gurasada şi Oraşul Nou decît la celelalte ;

— cu cît raportul Al : Si este mai apropiat de 1 : 2, cu atît puterea de adsorbţie este mai mare (de exemplu pămînt de Tufăr-Severin), dacă — bineînţeles — nu intervine un conţinut mare de CaO, respectiv Na_2O+K_2O (de exemplu Argila Bucium Iaşi), care influenţează nefavorabil ;

— capacitatea de adsorbţie scade cu conţinutul de oxizi alcalini şi de oxizi alcalino-pămîntoşi ;

Tabela 1

COMPOZITIA CHIMICĂ A DIFERITELOR MOSTRE DE PĂMÎNTURI ACTIVE NATURALE DIN TARA NOASTRĂ

Nr. crt.	Felul pămîntului activ	Compoziţia procentuală							Proporţia	pH
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O+K_2O	P C	Al : Si	
1	Tufăr Severin	60,77	22,04	5,81	2,50	4,40	0,84	3,84	1 : 2,34	—
2	Gurasada	74,90	13,08	1,44	1,61	3,82	0,42	4,83	1 : 4,87	7,20
3	Nr. 1 Oraşul Nou	63,02	20,98	2,39	1,76	2,51	0,88	8,68	1 : 2,67	6,90
4	Nr. 2. Oraşul Nou	69,66	17,87	2,02	1,47	1,93	0,64	6,80	1 : 3,31	6,85
5	I Bucium Iaşi	54,60	15,77	5,93	6,35	4,67	3,80	5,90	1 : 3,05	—
6	II Bucium Iaşi	52,98	14,97	4,66	8,27	5,37	3,71	9,69	1 : 2,94	—
7	Nr. 1 V. Chioarului	74,34	12,60	2,33	0,93	2,56	3,49	3,78	1 : 5,15	7,65
8	Nr. 2 V. Chioarului	75,79	12,98	1,15	0,80	3,07	2,55	4,19	1 : 5,07	7,75
9	Nr. 3 V. Chioarului	75,43	12,40	2,85	0,86	2,34	3,45	3,94	1 : 5,37	8,35
10	Nr. 4 V. Chioarului	75,82	13,04	1,20	0,84	2,88	2,65	3,57	1 : 4,93	7,40
11	Nr. 5 V. Chioarului	71,89	12,78	2,93	1,19	1,71	4,46	5,61	1 : 4,77	8,25
12	V. Chioarului special	75,04	14,32	1,64	1,16	2,41	1,86	3,57	1 : 4,45	7,65

Tabela 2

VARIAŢIA CAPACITĂŢII DE ADSORBŢIE A DIFERITELOR PĂMÎNTURI ACTIVE NATURALE, ÎN FUNCŢIE DE RAPORTUL DINTRE SiO_2 ŞI CEILALŢI COMPONENŢI

Nr. crt.	Felul pămîntului activ	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{CaO}$	$\frac{SiO_2}{K_2O}$	$\frac{SiO_2}{MgO}$	$\frac{SiO_2}{P\,C}$	Adsorbţia după uscare la 100°C
1	Tufăr Severin	2,75	10,45	24,39	72,33	13,89	15,90	23,50
2	Gurasada	5,73	52,01	46,52	178,30	19,63	15,51	12,00
3	Oraşul Nou I	3,14	26,37	35,82	71,80	25,10	7,26	5,90
4	Oraşul Nou II	3,90	34,48	47,40	100,84	36,10	10,24	6,80
5	Bucium Iaşi I	3,46	9,21	8,60	14,37	11,70	9,25	1,18
6	Bucium Iaşi II	3,53	11,37	6,40	14,28	9,85	5,47	3,65
7	V. Chioarului 1	5,90	31,90	80,00	21,30	29,11	19,67	6,30
8	V. Chioarului 2	5,83	65,90	94,75	29,82	24,7	18,07	8,10
9	V. Chioarului 3	6,08	26,46	87,70	21,66	32,24	19,16	7,00
10	V. Chioarului 4	5,81	63,18	90,0	28,60	26,69	21,30	7,65
11	V. Chioarului 5	5,62	24,50	60,41	16,12	42,10	12,80	4,80
12	V. Chioarului special	5,24	45,78	64,65	40,34	31,10	21,00	6,37

Tabela 3

CAPACITATEA DE ADSORBȚIE (ÎN PROCENTE DE GREUTATE LA TEMPERATURĂ SUBSTANTĂ) A DIFERITELOR PĂMÎNTURI ACTIVE NATURALE, ÎN FUNCȚIE DE GREUTATEA %, PRIN ÎNCĂLZIRE LA DIFERITE TEMPERATURI

Nr. crt.	Felul pămîntului activ natural	Temperaturile de încălzire	Temperaturi ambiante	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Tufăr Severin	Pierderi în greutate	—	20,50	—	—	—	—	—
		adsorbție	—	23,50	25,55	23,45	23,98	23,80	23,90
2	Gurasada	Pierderi în greutate	—	7,90	11,07	11,20	11,50	11,90	12,05
		adsorbție	8,20	12,0		7,05	5,10	7,30	8,40
3	Orașul Nou 1	Pierderi în greutate	—	14,30	14,02	14,50	15,10	15,10	15,20
		adsorbție	7,50	7,70	8,20	5,80	4,60	3,58	3,90
4	Orașul Nou 2	Pierderi în greutate	—	9,30	12,07	13,93	13,93	14,30	21,30
		adsorbție	8,37	16,20	9,20	7,30	5,80	4,30	6,20
5	Bucium Iași I	Pierderi în greutate	—	1,15	—	—	2,83	—	2,85
		adsorbție	—	1,18	—	—	1,0	—	—
6	Bucium Iași II	Pierderi în greutate	—	1,70	—	—	2,70	—	2,72
		adsorbție	—	3,65	—	—	2,40	2,2	1,72
7	V. Chioarului I	Pierderi în greutate	—		10,18	10,79	10,83	10,92	11,02
		adsorbție	2,50	6,30	7,20	7,00	7,80	7,78	7,40
8	V. Chioarului 2	Pierderi în greutate	—	8,00	10,43	10,5	10,6	10,87	10,87
		adsorbție	2,37	8,10	9,05	8,20	8,40	7,55	7,36
9	V. Chioarului 3	Pierderi în greutate	—	7,70	8,60	8,75	8,90	9,20	9,25
		adsorbție	3,40	7,0	7,20	7,05	6,70	6,80	5,70
10	V. Chioarului 4	Pierderi în greutate	—	8,50	8,80	9,40	9,70	10,03	10,30
		adsorbție	2,61	7,65	7,80	7,20	7,05	7,10	7,15
11	V. Chioarului 5	Pierderi în greutate	—	6,60	7,60	8,40	8,55	9,21	9,28
		adsorbție	1,89	4,80	5,60	5,50	5,10	5,40	5,35
12	V. Chioarului 6	Pierderi în greutate	—	5,90	6,64	7,15	7,07	7,08	7,20
		adsorbție	2,40	2,50	2,70	—	1,18	—	1,10
13	V. Chioarului 7	Pierderi în greutate	—	0,6	0,80	1,20	1,80	1,80	2,40
		adsorbție	—	1,20	—	0,54	—	0,17	—
14	Be	Pierderi în greutate	—	8,06	8,88	9,20	11,50	13,06	19,20
		adsorbție	2,80	6,37	6,80	6,50	6,70	7,60	8,90

Tabela 4

CAPACITATEA DE ADSORBȚIE LA BENZEN A DIFERITELOR AMESTECURI DE PĂMÎNTURI ACTIVE ÎN STARE NATURALĂ ȘI DUPĂ ÎNCĂLZIRE LA DIFERITE TEMPERATURI

Nr. crt.	Felul pămînturilor	Adsorbția de benzen la 100 g pămînt la 20°C după încălzire la:						
		Starea naturală	100°	200°	300°	400°	500°	600°
1	Amestec Gurasada—Tufăr Severin	—	21,4	18,45	19,25	20,90	21,1	19,20
2	Amestec Or. Nou 1—Tufăr Severin	—	21,4	19,02	20,15	20,53	19	19,4
3	Amestec B. Iași II—Tufăr Severin	—	8,4	14,5	13,6	12,50	12,3	12,2
4	Amestec V. Ch. 5—Tufăr Severin	—	17,0	20,03	20,3	20,94	21,4	20,9
5	Amestec V. Ch. special —Tufăr Severin . .	—	—	—	—	—	—	22,20
6	Amestec 2 V. Ch.—Tufăr Severin.	—	13,5	14,02	15,01	18	15,8	15,17
7	Amestec 1 V. Ch.—Tufăr Severin.	—	13,4	14	14,3	16,62	12,6	11,66

Tabela 5

CAPACITATEA DE IMBIBIȚIE

Nr. crt.	Felul pămîntului	Capaitatea de imbibiție în %	
		48 de ore	96 de ore
1	Bentonita de Gurasada . . .	80	80
2	Bentonita 1 Orașul Nou . . .	100	120
3	Bentonita 2 Orașul Nou . . .	130	140
4	Bentonita 1 V. Chioarului . .	100	160
5	Bentonita 2 V. Chioarului . .	100	180
6	Bentonita 3 V. Chioarului . .	120	180
7	Bentonita 4 V. Chioarului . .	60	160
8	Bentonita 5 V. Chioarului . .	60	80
9	Bentonita specială V. Chioarului	140	160
10	Argilă 2 Bucium, Iași	20	20

Tabela 6

CAPACITATEA DE SCHIMB IONIC (FAȚĂ DE SOLUȚIA DE NACl) A CÎTORVA DINTRE MOSTRELE CERCETATE

Felul pămîntului activ	Capacitatea de schimb ionic
Bentonita de Gurasada	19 miliechivalenți/100 g
Bentonita 1 Orașul Nou	27 miliechivalenți/100 g
Bentonita 2 Orașul Nou	37 miliechivalenți/100 g
Bentonita 2 Valea Chioarului	30 miliechivalenți/100 g

— adsorbția scade cu creșterea raportului SiO_2 : Al_2O_3, respectiv SiO_2 : MgO și crește cu creșterea raportului SiO_2: CaO, respectiv SiO_2: K_2O+Na_2O; ea nu este influențată de rapoartele SiO_2 : Fe_2O_3 și SiO_2 : P C, adică adsorbția variază invers proporțional cu raportul SiO_2 : Al_2O_3 și SiO_2 : MgO și direct proporțional cu raportul SiO_2 : CaO, respectiv SiO_2 : Na_2O+K_2O și nu este influențată de rapoartele SiO_2 : P C și SiO_2 : Fe_2O_3.

b) Analizînd capacitatea de adsorbție în funcție de pierderea în greutate prin încălzire (tabela 3), se constată :

— capacitatea de adsorbție la benzen, pentru majoritatea pămînturilor active naturale, crește cu temperatura, pînă ajunge la un maximum (în jurul temperaturii de 200°C), după care scade ușor cu creșterea temperaturii, de unde se deduce că apa de adsorbție influențează mai mult adsorbția decît apa legată chimic ;

— capacitatea de adsorbție scade cu pierderea conținutului de apă de constituție ;

— capacitatea de adsorbție a pămînturilor care au variații mici de pierderi în greutate la diferite temperaturi (de exemplu, pămîntul de Valea Chioarului) este aproape constantă ;

— se mai constată că pămînturile care au un procent ridicat de pierderi prin calcinare, posedă o scădere mai accentuată la adsorbție.

c) Capacitatea de adsorbție a amestecurilor de diferite bentonite cu bentonita Tufăr-Severin se prezintă, conform datelor din tabela 4, în felul următor :

— adsorbția amestecurilor crește foarte mult față de adsorbția bentonitei luată izolat, atingînd o valoare aproape egală cu aceea a bentonitei de Tufăr-Severin ;

— prin amestec, pămînturile care au o putere de adsorbție foarte mică își măresc această putere de absorbție foarte mult (de exemplu pămîntul de Bucium-Iași, de peste 200 %) ;

— capacitatea de adsorbție a amestecurilor suferă foarte mici variații la variații mari de temperatură.

Încercînd să se amestece altfel pămînturile (de exemplu Gurasada — Valea Chioarului, Orașul Nou — Gurasada sau Valea Chioarului), nu s-au obținut rezultate bune. De aici se deduce că trebuie făcute numai anumite amestecuri, potrivite. Se mai conchide din studiul amestecurilor că ele pot influența mai mult adsorbția, deci activitatea pămînturilor, decît compoziția chimică și structura lor.

d) Rezistența mecanică și rezistența la apă se măresc considerabil la amestecuri, în comparație cu pămînturile luate izolat. Prin ținerea în apă timp de 48 de ore, se constată că granulele nu suferă, din punctul de vedere al rezistenței mecanice, nici o schimbare (amestec bentonită Tufăr-Severin — Valea Chioarului).

e) Amestecurile de pămînt Tufăr-Severin — Valea Chioarului, verificate la cataliza de cracare, s-au dovedit a coborî punctul inițial de distilare pentru motorină (de la 140 la 68°C) pentru o fracțiune de 10 %, care s-ar putea mări prin micșorarea vitezei de trecere a motorinei prin coloana de catalizator.

f) Capacitatea de schimb ionic a fost determinată numai la cîteva dintre pămînturile active. Ea este destul de mică în comparație cu rășinile schimbătoare de ioni.

g) Capacitatea de imbibiție în funcție de compoziția chimică. În această privință, tabelele 1 și 5 arată că imbibiția, mai mare la bentonita de Valea Chioarului decît la celelalte, este influențată mai mult de structura internă decît de compoziția chimică. Din cele expuse, s-a văzut că pămîntul de Valea Chioarului se comportă la încălzire altfel decît celelalte, și anume, pierderea de greutate nu are loc în mod brusc, ci foarte încet, după cum se poate vedea din tabela 3.

h) În majoritatea cazurilor, se mai constată că pămînturile cu imbibiție mare au și o mare capacitate de adsorbție.

Concluzii practice

Din studiul de față, se pot trage următoarele concluzii :

1. S-a izbutit să se mărească capacitatea de adsorbție prin amestecarea de pămînturi naturale și prin încălzirea acestora, metodă mai economică decît aceea de activare prin acizi.

2. S-a constatat că, prin amestecare, se pot activa pămînturi fără valoare din punctul de vedere al adsorbției.

3. S-a realizat o mărire a rezistenței mecanice și a rezistenței față de apă, ceea ce permite utilizarea amestecurilor de pămînt pe o scară mai largă.

4. S-a creat posibilitatea utilizării acestor amestecuri drept catalizatori în cracarea produselor petroliere și — mai ales — ca suporți de

catalizatori, datorită faptului că au o rezistenţă mecanică mare.

5. În aprecierea activităţii pămînturilor active, s-a aplicat şi o altă metodă decît aceea a măsurării puterii de decolorare, cunoscută — de altfel — în literatură şi utilizată în alte domenii, metoda de adsorbţie a vaporilor de benzen.

Bibliografie

1. Dolgov, *Cataliza tn chimia organică* (trad. din limba rusă), 1954.
2. Cădariu I., *Curs de chimie fizică*, Partea III-a — *Cinetica* —, Ed. 1954.
3. Eckart, *Die Aktivierung der rohen Bleicherde*. Z. angew. Chem. 1934, pag. 821.
4. Hofmann, Endell K., *Mitteilung über die Aktivierung der rohen Bleicherde*. Z. angew. Chem., 1935, pag. 187.
5. Niesserov C. G., *Natura centrilor activi ai catalizatorilor de aluminosilicaţi*, Analele rom. sov. chimie nr. 4, 1953 şi Uspehi Himii nr. 3, 1953.
6. Hofmann, Endell K. şi Wilm, *Roentgenographische und Koloidchemische Untersuchung über Ton*. Z. angew. Chem., 1934, pag. 539.
7. Ionescu T., *Schimbători de ioni şi schimbători de electroni*, I.D.T., Buc. 1953.
8. Ballod şi Topcieva K. V., *Uspehi Himii* 1951, vol. 20, ed. 2.
9. Hansford R. S., *Ind. Eng. Chem.*, 1947, vol. 39 pag. 849.
10. Zamfirescu L. E., *Studiu asupra pămînturilor decolorante din Romînia*, Seria B, nr. 22, Inst. Geologic al Romîniei, 1943.
11. Ababi V., Silvian S. şi Golgotiu T., *Contribuţii la cunoaşterea pămînturilor decolorante din R.P.R.*, Revista de Chimie, 1—2, ed. 1952.
12. Teodorescu St. şi Iliescu L. C., *Stabilirea şi limpezirea vinurilor cu un produs extras din bentonitele romîneşti*, Bul. Ştiinţ. al Acad. R.P.R., Tom. IV, nr. 2, Bucureşti, 1952.
13. Siniansky V. şi Gherghel V., *O nouă sursă de pămînt decolorant din deşeuri de la prepararea sulfatului de magneziu din serpentine*, Revista de Chimie A.S.I.T., nr. 8/1951.
14. Creangă O., *Valorificarea serpentinelor indigene pe cale electrochimică*, Revista de Chimie A.S.I.T., nr. 6, 1955.
15. Ianu A. şi Totoescu D., *Valorificarea complexă a serpentinelor nichelifere*, Studii şi cercetări de chimie, Tom. III, nr. 1. şi 2, 1955. Idem *Revista de Chimie A.S.I.T.*, nr. 3, 1957.

CORPURI ABRAZIVE PE BAZĂ DE LIANT OXID DE CALCIU

R. Abramovici, D. Kohn şi A. Iakabfi

Produsele silico-calcare se bucură de o largă răspîndire. Cercetări efectuate în acest domeniu au dus la înlocuirea totală sau parţială a nisipului — element colportor principal de SiO_2 — prin argilă. Există, de asemenea, indicaţii cu privire la înlocuirea unei părţi din argilă prin marne, zguri de cuptor înalt, cenuşi industriale şi altele [1]. Rezultatele cercetărilor au arătat că se pot obţine produse cu rezistenţe mecanice ridicate, datorită formării — în cursul tratamentului hidrotermal — a hidrosilicaţilor şi a hidroaluminaţilor de calciu.

Afară de materialele de mai sus, multe alte materiale naturale şi artificiale, care conţin bioxid de siliciu şi trioxid de aluminiu sub diferite forme, par a fi capabile să dea, cu oxidul de calciu la temperaturi peste 100°C şi în prezenţa vaporilor de apă, hidrosilicaţi şi hidroaluminaţi care servesc drept liant între particulele de materiale. Intensitatea reacţiilor chimice care duc la formarea acestor compuşi depinde de o serie de factori, ca: temperatura, prezenţa apei, cantitatea de CaO, cum şi de starea cristalină sau amorfă în care se găseşte silicatul sau aluminatul respectiv şi care determină, în bună măsură, capacitatea de reacţie a acestora.

Pornind de la aceste considerente, s-a urmărit posibilitatea, pe de o parte, de a extinde tehnica fabricării produselor silico-calcare şi argilo-calcare la alte categorii de produse, iar pe de altă parte, de a îngloba în numărul materialelor folosite în acest procedeu o serie de noi materiale.

Bazat pe faptul că mulţi silicaţi prezintă duritatea necesară pentru a putea servi drept abraziv în anumite domenii, conţinînd în acelaşi timp SiO_2, respectiv Al_2O_3 necesari decurgerii reacţiilor care duc la formarea substanţelor liante, s-a încercat — în cadrul lucrării de faţă — să se elaboreze anumite tipuri de corpuri abrazive pe bază de silicaţi naturali şi artificiali, cum şi pe bază de oxid de calciu, în care primele furnizează atît materialul abraziv cît şi silicea, respectiv alumina, necesare formării hidrosilicaţilor, respectiv hidroaluminaţilor.

Întrucît domeniul de aplicare a materialelor abrazive este foarte vast, ne-am limitat la elaborarea unui anumit tip de material abraziv — corpuri abrazive pentru prelucrarea valţurilor de cupru din imprimeria textilă — care se folosesc, de asemenea, şi în industria poligrafică.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

I. Lucrările au fost realizate în prima lor fază pe scară de laborator, iar în cea finală la o instalaţie pilot, construită în acest scop în cadrul uzinelor „30 Decembrie" — Arad.

Au fost luate în cercetare următoarele materiale silicioase: diatomită de Pătîrlagele, nisip cuarţos, zgură de topitorie, carborund, bazalt, două sorturi diferite de tras şi zgură granulată bazică de cuptor înalt.

La început, s-a efectuat o serie de încercări preliminare, pentru a se stabili măsura în care diferitele materiale luate în cercetare corespund scopului propus. S-a urmărit, de asemenea, acțiunea abrazivă a diferitelor granulații. Pentru aceste încercări preliminare, au fost folosite mici corpuri de probă, de formă cilindrică, cu diametrul de 33 mm și înălțimea de 35 mm. În vederea obținerii acestora, materialele au fost mărunțite și sortate pe două fracțiuni de granule : una cu granulele cuprinse între 0,18—0,09 mm, cealaltă formată din granule mai mici de 0,09 mm.

Din fiecare material și pentru fiecare granulație, s-au confecționat cîte cinci corpuri de probă. Pentru granulațiile de 0,09 — 0,18 mm, procentul de CaO adăugat a fost de 8% și cel de apă de 10%, iar pentru cele mai mici de 0,09 mm, procentul de CaO adăugat a fost de 10%, iar cel de apă de 14%.

Masele au fost bine omogenizate, presate la 200 kg/cm^2 și tratate la autoclavă, timp de opt ore, la o presiune de 8 at. Probele au fost uscate și urmărite din punctul de vedere al comportării lor — în condiții concrete de lucru — la valțul de cupru și la pietrele litografice.

După primele încercări, din lista materialelor utilizabile au fost excluși nisipul cuarțos și carborundul, întrucît produceau o serie de efecte negative, provocate de valoare prea ridicată a durității lor. Sticla, zgura de cuptor înalt și zgura de topitorie au dat efecte asemănătoare, deși mai slabe decît cuarțul și carborundul. Singurele materiale care întrunesc condițiile cerute de abrazivul în cauză, sînt trasurile și, în parte, diatomitul.

Pentru șlefuire, s-au dovedit a fi potrivite corpurile din tras cu granulația cuprinsă între 0,18 — 0,09 mm. Cele cu granulație mai fină nu mai produc efectul de șlefuire, ci cel de polizare.

II. După definitivarea alegerii materialului, a fost urmărită influența diferiților factori tehnologici asupra proprietăților produsului, ca :

— natura fizico-chimică a materiei prime ;
— granulozitatea ;
— dozajul de CaO ;
— durata de autoclavizare ;
— presiunea de presare ;
— umiditatea masei.

Corpurile de probă au avut formă cilindrică cu ∅ 55 mm și H = 50 mm.

Trasul a fost mărunțit și sortat pe granulație. Oxidul de calciu a fost măcinat pînă la trecerea completă prin sita de 4 900 de ochiuri/cm^2 și păstrat pînă la folosire în baloane parafinate. Masa s-a obținut prin amestecarea uscată a trasului cu oxidul de calciu, urmată de umezire. Pentru omogenizare, s-a trecut masa umedă prin sita de 100 de ochiuri/cm^2. Masa, astfel obținută, a fost presată la presa cu fricțiune de 5 t. Cilindrii au fost supuși tratamentului hidrotermal în autoclavă, uscați și încercați. Presiunea în autoclavă a fost, în toate cazurile, de 8 at, întrucît această presiune apare drept optimă atît în cazul silicocalcarelor, cît și în cel al argilocalcarelor.

Drept criterii de apreciere a calității produselor au fost luate, pe de o parte, duritatea după Rockwell — ea constituind una dintre caracteristicile principale ale materialelor abrazive — iar pe de altă parte, acțiunea abrazivă încercată în condiții concrete de lucru asupra valțurilor de cupru și a pietrelor litografice.

Trebuie arătat aici că o particularitate specifică a materialului abraziv în cauză constă în faptul că, spre deosebire de produsele silico-calcare, în cazul de față, după atingerea unor anumite rezistențe mecanice, nu se tinde spre obținerea rezistențelor maxime, ci spre un domeniu de rezistență care — pe de o parte — îi dă corpului abraziv duritatea cerută de condițiile de lucru, iar pe de altă parte, permite desprinderea granulei abrazive la atingerea unei anumite valori a forței de frecare între valțul de cupru și corpul abraziv. Atît pietrele cu rezistență prea redusă (uzură prea mare și efect abraziv prea slab), cît și cele cu rezistență prea ridicată (efect de șlefuire redus, zgîrierea valțului), s-au dovedit a fi improprii pentru scopul urmărit.

O altă particularitate a obținerii acestui material abraziv constă în carbonatarea, sub influența CO_2 din aer, a hidrosilicatului care constituie cimentul dintre granule și care duce la creșterea în timp a durității abrazivului, modificîndu-i astel una dintre caracteristicile cele mai importante. Aceasta a impus drept obligatorie tendința spre scăderea conținutului în CaO, pentru a reduce la minimum întărirea abrazivului în funcție de timp, în felul acesta stabilizîndu-l. Scăderea (pînă la o anumită limită) a conținutului de oxid de calciu a fost impusă, de asemenea, de necesitatea micșorării alcalinității abrazivului, respectiv a fixării ei sub o anumită limită.

1. Natura fizico-chimică a materiei prime

Trasul de Ruji se prezintă sub forma unei mase fin granulate, de culoare cenușiu deschisă, friabilă, cu următoarea compoziție chimică :

P.C.	9,35% ;
SiO_2	70,03% ;
Al_2O_3	13,10% ;
Fe_2O_3	2,87% ;
CaO	2,26% ;
MgO	1,05% ;
Alc.	1,34% .
	(prin diferență).

Din materia primă s-au preparat secțiuni subțiri, care au fost cercetate la microscop în lumină naturală și polarizată. Masa fundamentală în proporție de circa 85% este de natură cineritică — amorfă. Se observă elemente figurate intercalate de cuarț, feldspat, piroxen și mică.

2. Influența conținutului de CaO

S-a cercetat această influență pentru două mase diferite ca granulație: o masă cu granulele cuprinse între 0,09 și 0,18 mm (I), destinată pentru șlefuit, cealaltă, cu granulele mai mici de 0,09 mm

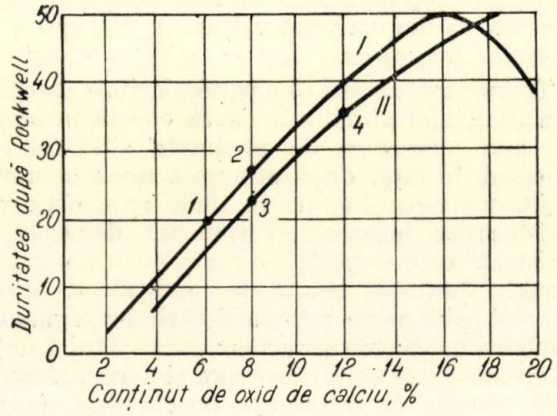


Fig. 1. Conținutul de oxid de calciu, în %.

(II), pentru polizat. Corpurile de probă au fost presate la 200 kg/cm² și tratate în autoclavă timp de opt ore la 8 at.

După cum reiese din graficul din fig. 1, masa cu granulație fină cere, pentru același grad de duritate, un procent mai ridicat de liant, ceea ce se explică prin faptul că această masă fiind compusă din granule mai fine, deci cu suprafață totală mai mare, este capabilă să fixeze o cantitate mai mare de CaO și să reacționeze cu el.

Domeniul optim de duritate stabilit prin încercări directe la valțurile de cupru, este figurat pe ambele curbe prin porțiunea cuprinsă între punctul 1 și 2, respectiv 3 și 4. Regiunile situate la dreapta punctelor 2 și 4 indică o duritate prea mare, cele din stînga punctelor 1 și 2 o acțiune abrazivă nesatisfăcătoare și, de asemenea, în cazul masei I o rezistență mecanică insuficientă pentru mînuirea corpului abraziv.

Domeniul de duritate, astfel stabilit, a servit pentru stabilirea valorii optime a celorlalți factori tehnologici.

3. Durata de autoclavizare

Pentru determinarea duratei optime a tratamentului în autoclavă, au fost folosite corpuri de probă de compoziție optimă (pct. 2), care au fost autoclavizate la durate variabile.

Duritatea masei I crește o dată cu timpul de autoclavizare pînă la șapte ore, după care rămîne practic constantă. Pentru masa II se observă creșterea continuă a durității, o dată cu timpul de autoclavizare.

Pentru ambele mase, duritatea minimă necesară este atinsă după circa cinci ore. Este, totuși, recomandabilă prelungirea autoclavizării, pentru a se asigura legarea cît mai completă a CaO în hidrosilicat și hidroaluminat.

4. Presiunea de presare

Corpurile de probă de compoziție optimă au fost presate la presiuni diferite și apoi tratate în autoclavă, la 8 at, timp de opt ore. După autoclavizare și uscare, corpurilor de probă li

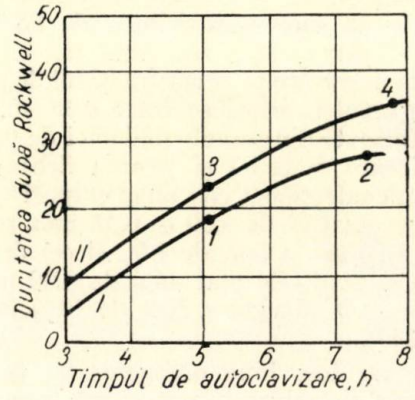


Fig. 2. Timpul de autoclavizare, în ore.

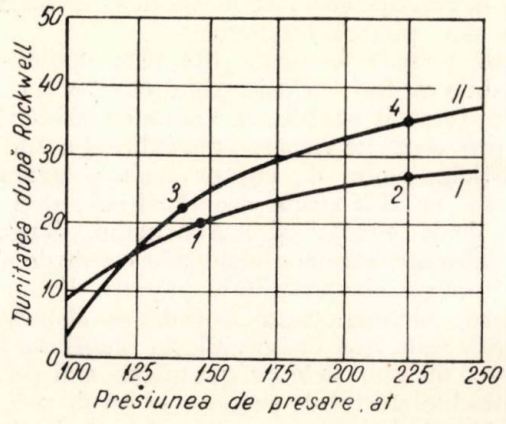


Fig. 3. Presiunea de presare, în at.

s-a determinat duritatea după Rockwell. Ținînd seamă de gradul necesar de duritate, drept presiune optimă poate fi considerată cea de 175 kg/cm².

Capacitatea de absorbție de apă a masei presate la 175 kg/cm² este de 11,7%, la o greutate specifică aparentă de 1,8.

5. Cantitatea de apă

Cantitatea de apă conținută în masă joacă un rol important, atît în ce privește capacitatea de presare a masei, cît și în ce privește modul în care decurg reacțiile de formare a hidrosilicaților, și hidroluminaților în autoclavă. Ea influențează, deci, și duritatea produsului finit.

Încercările au arătat că este recomandabilă folosirea unei cantități de apă corespunzătoare limitei inferioare a regiunii optime, întrucît masa cu umiditate ridicată trece greu prin sita de omogenizare.

Rezultatele concretizate în diagramele de mai sus, furnizează elemente suficiente pentru stabilirea parametrilor optimi de fabricare a corpurilor abrazive, care constituie obiectul lucrării de faţă.

În conformitate cu datele obţinute, au fost fabricate corpuri abrazive cu dimensiunile de $240 \times 12 \times 80$ mm şi greutatea de circa 4,5 kg.

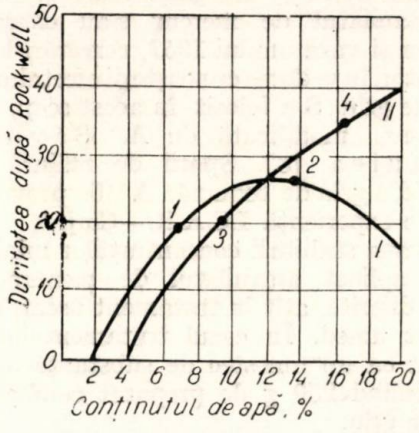


Fig. 4. Conţinutul de apă, în %.

Fabricarea s-a făcut la o instalaţie pilot compusă dintr-un malaxor Werner-Pfleiderer, sită vibratoare, presă hidraulică şi o autoclavă ca capacitatea de 400 l.

Variindu-se granulaţiile şi procentul de CaO în limite foarte înguste, s-au obţinut apoi patru tipuri diferite de abrazivi, care acoperă complet domeniul de prelucrare grosieră şi fină a valţurilor.

Corpurile obţinute au fost încercate la valţuri. Gradul de uzură a corpurilor, apreciat în comparaţie cu cele importate, este cu circa 30% mai mare. În schimb, calitatea prelucrării valţurilor este mai bună.

Întrucît aceste materiale abrazive funcţionează în condiţii umede, s-a determinat alcalinitatea lor în comparaţie cu cea a materialelor abrazive uzuale, care folosesc ca liant silicat de sodiu. Alcalinitatea exprimată în cm^3 HCl 0,01 n/g de material, este de 4,09 faţă de 5,21, la materialul cu silicat de sodiu.

Concluzii

Plecîndu-se de la procesul de fabricare a produselor silico-calcare şi argilo-calcare folosite ca materiale de construcţii, s-a elaborat un nou tip de material abraziv cu liant mineral. Materialul folosit — trasul — constituie, pe de o parte, elementul abraziv, iar pe de altă parte, sursa de oxizi necesari formării substanţelor liante.

Materialul obţinut se situează printre materialele abrazive moi, cu domeniul de aplicare limitat la imprimeria textilă şi litografie.

Procedeul folosit poate fi aplicat pentru obţinerea unei game largi de materiale abrazive de duritate mică şi medie, variindu-se natura materialului silicios şi factorii tehnologici.

Materialele abrazive obţinute după acest procedeu prezintă, faţă de cele aglomerate cu silicat de sodiu, avantaje de ordin tehnologic şi economic.

Facultatea de Chimie Industrială — Timişoara
Laboratorul Materiale de Construcţii

Bibliografie

1. Budnikov P. P., Hvostenkov S. I., *Silikat Technik*, 1955, nr. 4, pag. 161.
2. Krasnîi I. M., *Piese şi elemente de construcţie din silicocalcar armat*, Gostroizdat, 1953.
3. Gvosdarev I. P., *Proizvodstvo Silikatnovo Kirpicia*, Promstroizdat, 1951,
4. Ianos Albert, *Silikat Technik*, 1956, nr. 2, pag. 64.

ASUPRA PREPARĂRII ŞI ACŢIUNII ANTIMĂLURICE A ARSANILATULUI DE MERCUR

C. Bodea, E. Melian, V. Tămaş şi E. Kolosy

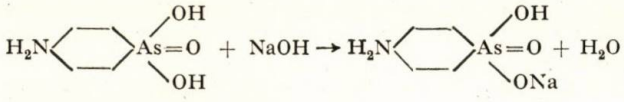
Printre substanţele fungicide folosite la tratarea seminţelor, numeroşi derivaţi organo-mercurici continuă să joace un rol important, efectul lor fiind aproape totdeauna sigur, cu condiţia însă ca aplicarea să se facă în concentraţii potrivite.

Fungile nu sînt însă singurii dăunători ce pot aduce pagube viitoarelor culturi, întrucît în sol, seminţele sînt expuse — pînă la răsărire — şi atacului diferitelor insecte şi rozătoare, Or, derivaţii organo-mercurici nu au, în concentraţiile folosite la tratarea seminţelor, acţiune insecticidă. Găsirea unei substanţe cu efect fungicid sigur, care să prezinte — totodată — activitate şi împotriva altor dăunători, ar constitui un progres în combaterea chimică a dăunătorilor agricoli.

În urmărirea acestei idei, am cercetat prepararea şi acţiunea biologică a arsanilatului de mercur (sarea de mercur a acidului *p*-amino-fenil-arsonic). Cunoscînd că mercurul prezintă proprietăţi fungicide atît în combinaţii anorganice, cît şi în combinaţii organice şi că arsenul în arseniaţi manifestă acţiune insecticidă şi raticidă, arsanilatul de mercur apare ca o substanţă ce întruneşte în compoziţie factori ce i-ar putea conferi proprietăţi atît fungicide, cît şi insecticide şi — eventual — raticide.

Datorită analogiei din puncte de vedere structural a acidului arsanilic cu acidul *p*-aminobenzoic, există — de asemenea — posibilitatea funcționării lui ca antagonist metabolic cu acțiune bacteriostatică și fungistatică. Se știe că acidul *p*-aminobenzoic intră în constituția acizilor folici, cum este acidul pteroilglutamic, care constituie agonul unor enzime ce participă la sinteza nucleoproteidelor. Substituirea acidului *p*-aminobenzoic ar duce astfel la tulburări în sinteza unor substanțe de importanță vitală.

Arsanilatul de mercur se găsește menționat într-un patent [1], în care se afirmă că se obține din acid arsanilic și oxid de mercur, fără indicații cu privire la randament. Încercările noastre de a obține arsanilatul de mercur pe această cale nu au dus la rezultate satisfăcătoare. De aceea, am încercat obținerea lui în alt mod, și anume prin acțiunea clorurii mercurice asupra acidului arsanilic și asupra atoxilului. Atoxilul a fost preparat prin dizolvarea acidului arsanilic în NaOH concentrat sau în soluție concentrată de Na_2CO_3, urmată de precipitare cu alcool, conform reacției :



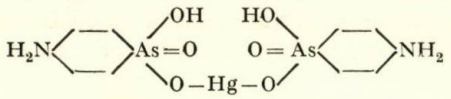
În felul acesta, se obține atoxilul cristalizat cu patru molecule de apă.

La tratarea acidului arsanilic cu $HgCl_2$ se obține arsanilat de mercur cu randament de numai 50%, deoarece acidul clorhidric format în reacție dizolvă o parte din sarea mercurică. Prin tamponarea soluției cu acetat de sodiu pînă la $pH \sim 6$, randamentul crește pînă la 79%.

Dacă se acționează cu $HgCl_2$ (1 mol) asupra atoxilului (2 moli), se obține sarea mercurică cu randament ridicat, de 96,5%. Dăm ca exemplu următorul mod de lucru : o soluție de 8,8 g $HgCl_2$ în 35 ml de apă se introduce, la rece și sub agitare, într-o soluție de 20 g atoxil în 25 ml de apă. Precipitatul format se spală întîi cu apă, pînă la completa îndepărtare a ionilor de clor și apoi se spală cu alcool.

Arsanilatul de mercur se prezintă ca o pulbere amorfă, de culoare albă, cu nuanță slabă gălbuie. La încălzire, se descompune, începînd de la 180°C, cu închiderea culorii. În apă și în solvenți organici, arsanilatul de mercur este practic insolubil. Se dizolvă în acizi minerali diluați și în soluții mai concentrate (peste 8%) de NaCl și KCl. Solubilizarea arsanilatului de mercur în soluții de NaCl sau KCl reprezintă o proprietate importantă pentru problema utilizării lui la combaterea dăunătorilor.

În scopul cunoașterii structurii arsanilatului de mercur a fost dozat mercurul. Substanța a fost mineralizată cu amestec de H_2SO_4, HNO_3 și KNO_3, după care mercurul a fost dozat volumetric cu rodanat de potasiu în prezență de alaun feric, după metoda G. Charlot și D. Bézier [2]. Rezultatele obținute indică pentru arsanilatul de mercur următoarea constituție :



Hg calculat 31,74%, Hg găsit 31,24%.

Cu arsanilatul de mercur s-au executat în primăvara și vara anului 1957, cercetări biologice de laborator, în vederea cunoașterii efectului asupra mălurii de grîu. S-a folosit, în acest scop, metoda Gassner, modificată de A. Săvulescu și A. Hulea [3]. Sporii de mălură au fost obținuți din grîu de toamnă, A 15, provenit din cîmpul de experiență I.C.A.R.—Cluj.

În vederea stabilirii concentrațiilor minime eficace, s-a aplicat arsanilatul de mercur în concentrații diferite, atît în tratament uscat, cît și în tratament umed. În cazul tratamentului uscat, s-a lucrat cu un amestec de substanță activă — talc, calculînd 250 g de preparat condiționat la 100 kg de grîu.

În ce privește tratarea umedă, aceasta s-a executat prin scufunarea semințelor infectate, timp de 15 minute, în soluție de NaCl 8%, în care fusese dizolvată în prealabil substanța activă. Drept martor, s-au folosit — în cazul tratamentului uscat — probe tratate cu talc, iar în cazul tratamentului umed, probe tratate cu o soluție de NaCl 8%.

În tabela 1, sînt redate rezultatele medii ale experiențelor executate în trei repetiții.

Tabela 1

Forma	Concentrația în arsanilat	Spori germinați %	Forma	Concentrația în arsanilat	Spori germinați %
Praf	25%	0	Soluție	1 %	0
Praf	10%	0	Soluție	0,5%	0
Praf	5%	2	Soluție	0,1%	0
Martor, talc uscat		90	Soluție	0,05%	17,3
			Martor, soluție NaCl 8%		100

Arsanilatul de mercur a arătat în încercările de laborator activitate ridicată și împotriva altor fungi.

După stabilirea concentrației minime de substanță activă, care dă rezultate sigure împotriva mălurii grîului, s-a examinat energia și facultatea germinativă a semințelor de grîu tratate timp de 15 minute cu arsanilat de mercur, sub formă de praf și în soluție. Rezulatele medii obținute în patru repetiții sînt redate în tabela 2.

Din analiza tabelelor 1 și 2, rezultă că arsanilatul de mercur dă, în experiențele de laborator, rezultate sigure la combaterea mălurii de grîu atît sub formă de praf, cît și sub formă de soluție ; în primul caz în concentrație minimă de 5%, iar în cazul al doilea în concentrație minimă de 0,1%.

Arsanilatul de mercur cauzează o scădere a energiei de germinaţie, ceea ce, din punct de vedere practic, nu constituie însă un inconvenient, facultatea germinativă nefiind redusă la tratamentul umed decît într-o mică măsură.

Tabela 2

Varianta	Forma	Energia germinativă %	Facultatea germinativă %
Arsanilat de mercur 10 %	Praf	49	97
Arsanilat de mercur 0,1 %	Soluţie apoasă NaCl 8 %	45	88
Martor, netratat		80	95,7
Martor, soluţie NaCl 8%		83	94
Martor, apă		80	95

Cercetările orientative de laborator, asupra efectului insecticid de ingestie al arsanilatului de mercur, au fost continuat, lucrîndu-se cu *Aporia crategi* — larve III şi cu *Bombyx mori* — larve IV. Acţiunea arsanilatului de mercur a fost comparată, în aceste experienţe, cu aceea a arsanilatului de plumb, cunoscut ca insecticid de ingestie pe bază de arsen cu mare eficacitate. Aceste experienţe au arătat că, în condiţiile de laborator şi faţă de insectele cercetate, arsanilatul de mercur manifestă un efect insecticid de ingestie mijlociu spre slab. Întrucît aceste cercetări nu au putut fi executate cu insectele care constituie dăunătorii specifici ai semănăturilor de cereale, valoarea practică a arsanilatului de mercur ca substanţă insecticidă va putea fi cunoscută mai precis abia după terminarea experimentărilor de cîmp, care sînt în curs de executare şi care necesită un timp mai îndelungat de experimentare. Ţinînd seamă de rezultatele obţinute în încercările de laborator, care au arătat o eficacitate antimălurică mare a arsanilatului de mercur dizolvat în soluţie de NaCl, în experienţele de cîmp au fost incluse variante în care seminţele au fost tratate uscat cu amestec de arsanilat, KCl, talc, pentru a se constata dacă, în condiţiile de umiditate din sol, acest amestec permite mărirea eficacităţii substanţei active în tratament uscat.

Rezultate mai ample asupra experienţelor de laborator şi de teren, care vor permite o apreciere definită a valorii arsanilatului de mercur ca substanţă activă cu acţiune multiplă în combaterea dăunătorilor, vor fi comunicate ulterior.

Bibliografie

1. ***, *Chem. Zbl.*, 1911, II, pag. 912.
2. Charlot G. şi Bézier D., *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, Paris, Masson, 1945, pag. 286.
3. Săvulescu A. şi Hulea A., *An. I.C.A.R.*, Seria nouă, XX, 1948–49, pag. 357.

FOLOSIREA SULFITULUI DE SODIU ÎN PROCESUL DE EXTRACŢIE A TANINULUI DIN LEMNUL DE STEJAR

Ing. P. Mihai

Pentru accelerarea şi înlesnirea extracţiei taninului greu solubil din materialele tanante vegetale, cum şi pentru îmbunătăţirea indicilor analitici şi a proprietăţilor tehnologice ale extractelor, pe lîngă extracţia fracţionată (dializă), extracţia cu solvenţi organici şi uscarea (prăjirea) prealabilă a materialului tanant, s-a propus şi adăugarea în apa de extracţie a unor substanţe cu acţiune fizico-chimică asupra taninului, ca: sulfit de sodiu, carbonaţi şi hidroxizi alcalini, extracte de lignină, tananţi sintetici auxiliari, diverse substanţe cu acţiune superficial activă şi altele [1, 7, 8].

La început, folosirea chimicalelor în procesul de extracţie a fost privită ca necorespunzătoare, deoarece, în unele cazuri, s-a observat o coloraţie închisă a zemurilor şi creşterea substanţelor netanante [5, 7]. Cu timpul însă, s-a încetăţenit în industria extractelor tannate întrebuinţarea sulfitului şi a pirosulfitului de sodiu în timpul concentrării, dar mai ales în timpul extracţiei, aşa-numita „extracţie sulfitică", cînd, pe lîngă faptul că se obţin produse uşor solubile şi cu o mare putere de pătrundere în piele, randamentul în tanin creşte, în unele cazuri, considerabil [2, 3].

Sulfitul şi pirosulfitul, chiar în cantităţi minime, acţionează şi asupra substanţelor tanante normale; de aceea o execuţie practică corectă a extracţiei sulfitice impune folosirea lor în cantităţi moderate, în care caz descompunerea şi trecerea în soluţie a taninului greu solubil au caracter predominat [4, 6, 9].

Extracţia sulfitică a dobîndit o importanţă practică deosebită, în special, la prelucrarea materialelor tanante de natură pirocatechinică (lemnul de quebracho, coaja de molid, coaja de salcie etc.), datorită proprietăţilor dizolvante — unanim recunoscute — ale sulfitului de sodiu faţă de „flobafene", care sînt particule aglomerate de tanin, roşii la culoare şi parţial solubile în apă, rezultate în urma unor procese oxidative de natură enzimatică. Este cunoscut faptul că extractul, cu renume mondial „quebracho" şi-a găsit o răspîndire universală, numai după îmbunătăţirea proprietăţilor tehnologice şi a indicilor analitici prin metoda sulfitării [9].

Contrar acestor concepţii, aproape unanim recunoscute ca definitive, industria de pielărie cehoslovacă a renunţat la extracţia sulfitică a cojii de molid, însuşindu-şi concepţia că taninul obţinut în mod adiţional prin extracţie sulfitică este, din punct de vedere analitic, doar o ,,iluzie" [13, 14].

Studiind literatura de specialitate [3, 10], am ajuns la concluzia că sărurile acidului sulfuros au, de asemenea, o acţiune solubilizantă şi asupra taninului greu solubil din lemnul de stejar, material tanant de natură pirogalolică.

Deoarece, pînă în prezent, în ţara noastră nu s-a acordat atenţia cuvenită extracţiei sulfitice, deşi aceasta s-a impus atît din punct de vedere economic, ea ducînd la obţinerea fără cheltuieli suplimentare a unor cantităţi apreciabile de tanin, material scump şi deficitar, cît şi din punctul de vedere al îmbunătăţirii calităţii produsului, ne-am propus să supunem efectul extracţiei sulfitice unui studiu amănunţit, rezultatele obţinute făcînd obiectul prezentei comunicări.

Lucările au fost efectuate, atît prin încercări industriale, cît şi prin cercetări de laborator.

F a z a d e l a b o r a t o r. Datele indicate în literatura de specialitate, cu privire la efectul extracţiei sulfitice asupra lemnului de stejar, sînt foarte sumare şi contradictorii. Dacă, în unele lucrări, găsim menţionat că, prin extracţie sulfitică, cantitatea de substanţe tanante extrase din lemnul de stejar creşte aproximativ cu 10% [3], în altele, am găsit menţionat că asupra lemnului de stejar, ale cărui substanţe tanante greu solubile sînt formate în special din acid elagic, compus care rezultă prin hidroliza taninurilor de natură pirogalolică, extracţia sulfitică nu poate avea nici un efect [11].

Pentru acest motiv, în prima fază a cercetărilor de laborator, am urmărit punerea în evidenţă a întregii cantităţi de tanin conţinută separat de lemnul de stejar cojit, de lemnul de stejar necojit şi de coaja aderentă la lemnul de stejar destinat fabricării extractelor tanante, prin stabilirea,, indicelui de flobafenă" [12], ajungînd la următoarele concluzii : în funcţie de procentul de sulfit adăugat, se obţine o creştere a randamentului de extracţie în taninuri la lemnul de stejar cojit, de 4 — 16%, iar la coaja aderentă, de 7 — 24%, ceea ce ne îndreptăţeşte să afirmăm că extracţia sulfitică duce la creşterea randamentului de extracţie şi la materialele tanante de natură pirogalolică, însă într-o măsură mai mică decît la unele materiale tanante pirocatechinice.

Acţiunea sărurilor acidului sulfuros asupra lemnului de stejar necojit este rezultanta acţiunii solubilizante a sulfitului de sodiu asupra taninului greu solubil, atît din lemnul de stejar, cît şi din coaja aderentă, avînd ca efect o creştere a randamentului de extracţie între 10 — 12%.

Rezultatele acestor cercetări sumare de laborator sînt confirmate în întregime de către rezultatele obţinute la experimentările industriale.

F a z a i n d u s t r i a l ă. Cu sprijinul unui colectiv de muncitori şi tehnicieni, am experimentat pe scară industrială, timp de un an, extracţia sulfitică a taninului din lemnul de stejar necojit, la fabrica de extracte tanante ,,Argeşul", pentru a stabili influenţa extracţiei sulfitice, atît asupra randamentului în taninuri, cît şi asupra indicilor analitici ai extractului obţinut. Nu am avut posibilitatea de control asupra proprietăţilor tehnologice ale produsului finit.*)

T e h n i c a e x p e r i m e n t ă r i l o r. Sulfitul de sodiu s-a introdus în cantităţi minime, fără a mai fi solubilizat, în al patrulea difuzor din ,,coadă", în momentul descărcării ultimului difuzor, pentru următoarele considerente :

— taninul greu solubil predomină în difuzoarele terminale, unde avem şi o temperatură de 95°C necesară mersului normal al reacţiei sulfit-tanin greu solubil, în scopul solubilizării şi al extracţiei acestuia din celula lemnoasă ;

— nu s-a introdus sulfitul în primele difuzoare, atît pentru a evita distrugerea taninurilor normale, cît şi pentru a-i prelungi acţiunea asupra taninului greu solubil şi nici în ultimele difuzoare, pentru a evita pierderile de chimicale prin evacuarea materialului epuizat şi a apei de spălare ;

— s-a evitat folosirea pirosulfitului de sodiu în procesul de extracţie, atît pentru ca atmosfera halei de fabricaţie să nu fie viciată de SO_2 pus în libertate, cît şi pentru a nu mări agresivitatea zemurilor tanante asupra instalaţiilor, însă s-a impus tratarea extractului cu pirosulfit, în vederea corectării *p*H-ului, a micşorării sedimentului la 8°Bé şi a accelerării depunerii lui.

Controlul extracţiei sulfitice şi rezultatele obţinute

Controlul experimentării a cuprins observaţii sistematice asupra bateriilor de difuzie, asupra bateriilor de evaporare şi a concentratorului K e s t n e r, cum şi asupra controlului materiei prime, al zemurilor, al tocăturii de lemn epuizate, al extractului lichid şi al produsului finit, prin luare de probe şi prin analizarea lor. Experimentările au fost făcute atît cu lemn de stejar din tăiere curentă, cît şi cu lemn de stejar tocat cel puţin de nouă luni.

În prima fază, au fost analizate zemurile obţinute în procesul de difuzie, cu şi fără adaos de sulfit. Pentru ca rezultatele obţinute să fie comparabile, cantităţile de materie primă introduse în difuzoare şi cantităţile de zemuri evacuate s-au păstrat — pe cît posibil — egale, stabilindu-se următoarele :

*) Studiul calităţii şi al proprietăţilor chimico-tehnologice ale produsului obţinut prin extracţie sulfitică, în comparaţie cu cele ale extractului apos, cum şi al posibilităţilor valorificării integrale în încercări practice a taninului obţinut în plus prin extracţie sulfitică, este prevăzut în planul de cercetări pe anul 1958 al ,,Catedrei de Tehnologia pielii, a blănurilor şi a extractelor tanante" din cadrul Facultăţii de Chimie Industrială-Iaşi Colectivul prof. dr. G h. A l e x a.

1) *tanin* — cantitatea extrasă cu sulfit de sodiu este mai mare ;

2) *cifra de raport* — este ameliorată la extracţia cu sulfit.

Pentru verificarea rezultatelor obţinute prin analiza zemurilor şi pentru stabilirea consumului specific, s-a procedat la inventarierea producţiei neterminate de la începutul şi sfîrşitul perioadelor de experimentare şi control, cum şi la analizarea sistematică a produsului finit obţinut prin extracţie, cu şi fără adaos de sulfit.

A. In perioada de iarnă, cînd s-a folosit o materie primă din tăiere curentă, au fost obţinute următoarele rezultate:

1. *Consum de lemn de stejar pentru 1 t de tanin 100%*. După cum reiese din tabela 1, în perioada experimentărilor s-au consumat — în medie — pentru fabricarea unei tone de tanin 100%, 34,5 t lemn de stejar, faţă de 39,1 t consum mediu realizat în perioadele de control, deci o reducere a consumului specific cu 11,76%.

Tabela 1

Consum specific tone materie primă/1 t tanin	Prima lună de control	A doua lună de control	11 zile de experienţă	19 zile de control	15 zile de experienţă
Realizat	39,5	39,19	34,28	38,6	34,72
Procent de reducere faţă de realizările medii ale anului precedent	+1,54	+0,75	-11,87	−0,5	-10,74

Randamentul maxim în taninuri a fost obţinut la un adaos de 1,75‰ sulfit de sodiu, faţă de greutatea materialului uscat la aer, aşa cum reiese din tabela 2.

Tabela 2

	Adaos de sulfit faţă de greutatea lemnului uscat la aer			
	0,75‰	1,5‰	1,75‰	2‰
Creşteri de randament înregistrate	7%	10%	12%	12,1%

2. *Calitatea produsului finit.* Indicii analitici ai produsului finit, obţinut cu şi fără adaos de sulfit, sînt redaţi în tabela 3.

Tabela 3

Perioada	Datele medii ale analizei după STAS 1883–1950 în procente faţă de greutatea substanţei absolut uscate (Metoda agitării)				
	Solubile	Insolubile	Netanin-uri	Taninuri	Cifra raport
15 zile înainte de experienţă . . .	99,19	0,81	50,12	49,07	49,46
15 zile de experienţă	99,20	0,80	49,76	49,44	49,83
O lună de control	99,23	0,77	49,31	49,92	50,20
15 zile de experienţă	99,42	0,58	49,50	49,92	50,20
15 zile de control	99,37	0,63	50,24	49,13	49,44
15 zile de experienţă	99,32	0,68	48,64	50,68	51,02
Media în zilele de control	99,26	0,74	49,89	49,37	49,73
Media în zilele de experienţă . . .	99,28	0,69	49,27	50,01	50,37

Din tabela 3, se desprinde că extractul tanant din lemn de stejar necojit şi nestocat, obţinut prin extracţie sulfitică prezintă — în comparaţie cu extractul obţinut fără adaos de sulfit la apa de difuzie — indici analitici aproape constanţi, după cum urmează : cantitatea de insolubile a rămas aceeaşi, iar cantitatea de taninuri şi cifra de raport a crescut cu 0,64 unităţi, în timp ce cantitatea de netaninur ia scăzut cu 0,62 unităţi ; produsul finit prezintă o culoare mai deschisă şi, cea ce este mai important, extractul separă la 8°Bé, în timp de circa trei ore, un sediment volumetric sub 15%, restul soluţiei fiind perfect clară, în timp ce la extractul apos sedimentul volumetric merge pînă la 35%.

B. In perioada de vară, cînd s-a folosit o materie primă stocată minimum nouă luni de zile au fost obţinute următoarele rezultate:

1. *Consum de lemn de stejar pentru 1 t de tanin 100%.*

În perioada experimentărilor cu lemn stocat, s-a consumat în medie, pentru fabricarea unei tone de tanin 100%, 33,73 t lemn de stejar, faţă de 38 t consum mediu realizat în perioada de control, deci o reducere a consumului specific cu 12,21%, aşa cum reiese din tabela .4

Tabela 4

Consum specific tone materie primă/ 1 tonă tanin	Perioada de control	O lună de experienţă	15 zile de control	15 zile de experienţă
Realizat	38,19	33,84	37,81	33,61
Procent de reducere faţă de realizările medii ale anului precedent	−1,8	−13	−2,8	−13,6

Randamentul maxim în taninuri a fost obţinut şi în acest caz, la un adaos de 1,75‰ sulfit de sodiu, faţă de greutatea materialului uscat la aer.

2. *Calitatea produsului finit.* Indicii analitici ai produsului finit, obţinut cu şi fără adaos de sulfit, sînt redaţi în tabela 5.

Tabela 5

Perioada	Datele medii ale analizei după STAS 1883—1950 în procente faţă de greutatea substanţei absolut uscată (Metoda agitării)				
	Solubile	Insolu-bile	Netani-nuri	Tanînuri	Cifra raport
31 zile de control	99,40	0,60	43,00	56,40	56,7
15 zile de control	99,30	0,70	43,30	56,00	56,4
25 zile de experienţă	99,51	0,49	42,13	57,18	57,8
20 zile de experienţă	99,02	0,98	40,32	58,70	59,3
15 zile de control	99,15	0,85	42,40	56,75	57,3
15 zile de experienţă	99,4	0,60	40,65	58,75	59,0
Media în zilele de control	99,28	0,72	42,90	56,38	56,8
Media în zile de experienţă . . .	99,51	0,49	41,30	58,21	58,70

Din tabela 5, se desprinde că, în comparaţie cu extractul obţinut fără adaos de sulfit la apa de difuzie, extractul tanant din lemnul de stejar

necojit, însă stocat, obţinut prin extracţie sulfitică, prezintă indici analitici superiori, după cum urmează : cantitatea de insolubile a scăzut cu 0,23 unităţi, iar cifra de raport a crescut cu 1,9 unităţi, ca urmare atît a creşterii taninurilor cu 1,83 unităţi, cît şi a scăderii netaninurilor cu 1,60 de unităţi.

Incidente de fabricaţie. În ce priveşte criticile aduse extracţiei sulfitice, ele s-au dovedit — în cazul experimentărilor noastre — ca urmare a unei execuţii practice corecte, a fi în bună parte neîntemeiate. Bateriile de difuzoare au funcţionat după regimul obişnuit, fără a mai fi nevoie de investiţii capitale şi neobservîndu-se degajări de gaze nocive.

În procesul de prelucrare ulterioară a zemurilor, s-au observat următoarele :

— accentuarea înfundării ţevilor aparatelor de evaporare şi de concentrare, datorită trecerii în soluţie a unei cantităţi mai mari de substanţe care deformează constituenţii pereţilor celulari ai materialelor tanante : lignina, hemiceluloza etc. ;

— înfundarea ţevilor aparatelor de evaporare şi de concentrare suferă modificări, în sensul că se decalează, trecînd spre corpurile finale de evaporare şi de concentrare.

În ce priveşte eventualul plus de agresivitate al zemurilor obţinute prin extracţie sulfitică, asupra instalaţiilor, care însă nu a putut fi pus în evidenţă, aceasta nu s-ar datora sulfitului de sodiu, care are o reacţie slab alcalină, ci substanţelor organice solubile în apă, care iau naştere în timpul extracţiei sulfitice şi care au un caracter acid.

Concluzii

1. Extracţia sulfitică a taninului din lemnul de stejar prezintă următoarele avantaje :

— creşterea randamentului de extracţie cu 10—12%, ceea ce poate duce la economisirea unor cantităţi importante de tanin ;

— ameliorarea indicilor analitici ai produsului finit.

2. Lemnul de stejar stocat cel puţin şase luni de zile, este mai indicat pentru practica extracţiei sulfitice decît lemnul din tăiere curentă.

3. Indicii analitici ai produsului finit, în cazul prelucrării lobdelor de stejar din tăiere curentă, rămîn aproape constanţi, deoarece randamentul de extracţie în netaninuri creşte în aceeaşi măsură cu creşterea randamentului de extracţie în taninuri, datorită cojii aproape intacte şi muşchiului aderent, care lasă să treacă în soluţie cantităţi mai mari de substanţe netanante.

4. Indicii analitici ai produsului finit, obţinut prin prelucrarea de material stocat, sînt sensibil ameliorati, ceea ce confirmă cercetările de laborator, şi anume faptul că sulfitul de sodiu acţionează şi asupra taninului greu solubil din lemnul de stejar, lemnul stocat fiind în cea mai mare parte decojit sau acoperit cu coajă parţial epuizată de conţinutul în tanin.

5. Nu am avut posibilitate de control asupra

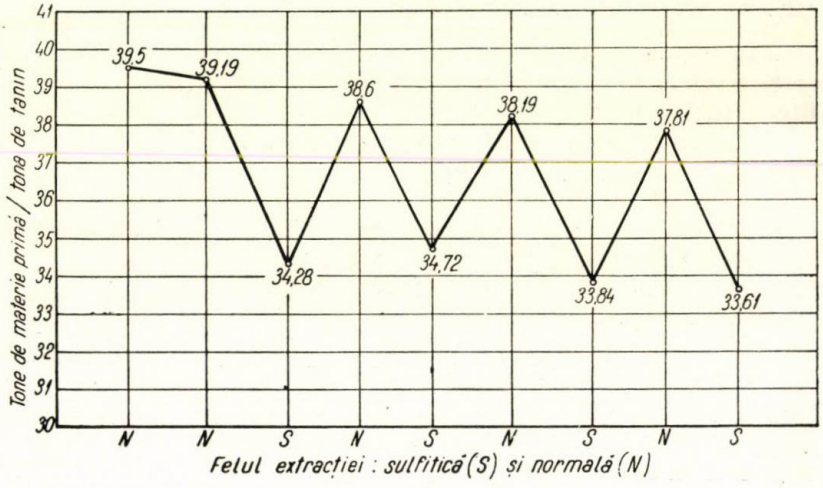


Diagrama 1. Curba de variaţie a consumului specific, tone lobde de stejar/1 t tanin 100%, prin extracţie sulfitică şi prin extracţie numai cu apă.

calităţii taninului obţinut în plus prin extracţia sulfitică şi nici asupra faptului dacă acesta poate fi valorificat integral.

6. Rezultatele cele mai bune se obţin prin adăugarea de sulfit de sodiu în apa de extracţie, în proporţie de 1,5‰ faţă de materialul uscat la aer, provenit din tăiere curentă şi de 1,75‰

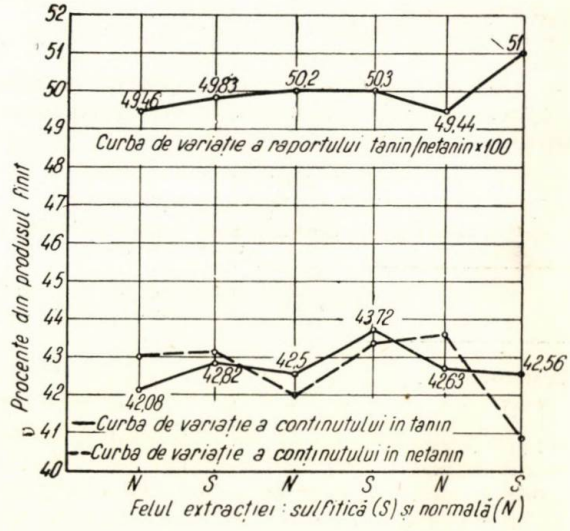


Diagrama 2. Curbele de variaţie ale indicilor analitici ai extractului tanant sub formă solidă, obţinut prin extracţie sulfitică şi prin extracţie numai cu apă din lemnul de stejar necojit şi nestocat (din tăiere curentă).

față de materialul stocat minimum șase luni de zile și prin tratarea soluției de 25° Bé cu 2% pirosulfit de sodiu față de taninul pur.

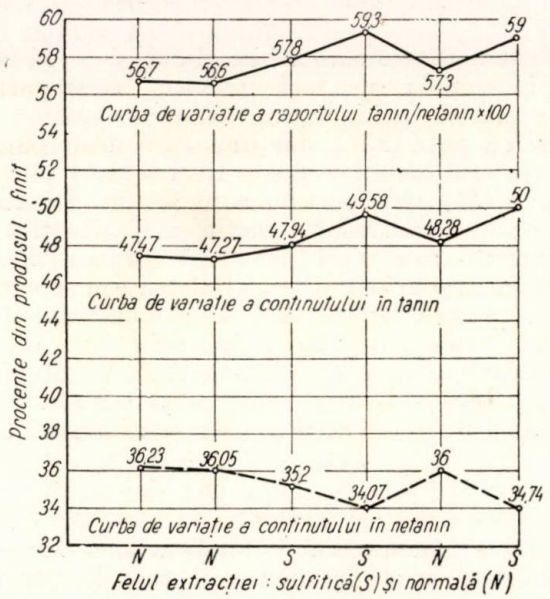


Diagrama 3. Curbele de variație ale indicilor analitici ai extractului tanant, sub formă solidă, obținut prin extracție sulfitică și prin extracție numai cu apă, din lemnul de stejar necojit și nestocat (din tăiere curentă).

Bibliografie

1. Alexa Gh. și colab., *Contribuții la studiul ameliorării extracției materialelor tanante vegetale indigene*, Studii și cercetări științifice, vol. II, 1951, Fasc. 3—4.
2. Alexandrescu Gr. Gr., *Tăbăcăria*, Editura Cartea Romînească, 1937.
3. Mihailov A. N., *Chimia substanțelor tanante și a procesului de tăbăcire*, vol. II, București, I.D.T., 1955.
4. Gnamm H., *Die Gerbstoffe und Gerbmittel*, Stuttgart, 1949.
5. Grassmann-Bergmann, *Manual de chimie a tăbăcăriei* — Extracte tanante.
6. Pavlovici P., *Extracte tanante.*
7. Stather F., *Chimia și tehnologia tăbăcirii*, partea a III-a, Materiale tanante și procedee de tăbăcire, București I.D.T., 70—585 — b.
8. Herfeld H., *Bazele fabricării pielii*, vol. I, București, I.D.T.
9. Vasecikin A., *Tehnologia substanțelor extrase din lemn*, București, I.D.T., 1951.
10. Iakadin A. I., *Fabricarea extractelor tanante de stejar*, București, I.D.T., 1952.
11. Alexandrescu Gr. Gr. și colab., *Extracție sulfitantă la difuzie, studiu făcut la fabrica „Argeșul"* — 1952.
12. Grassmann W., Kuntara W., *Collegium*, 1941, 187.
13. Blasey A. și Marcusovski F., *Problema extracției sulfitice a cojii de molid.*
14. Dumitrescu I., *Lucrările celui de al doilea colocviu internațional, ținut la Otrokovice (C.S.R.) în problema tananților sintetici.*

CONSIDERAȚII ASUPRA FOLOSIRII SOLUȚIEI DE BISULFIT PENTRU ADIȚIONĂRI LA GRUPĂRI CARBONILICE

METODĂ RAPIDĂ PENTRU DOZAREA SISTEMELOR BINARE DE BIOXID DE SULF-BISULFIT, RESPECTIV BISULFIT-SULFIT

L. Fey

STABILIREA exactă și rapidă a aciditații-alcalinității soluțiilor de bisulfit folosite pentru adiționări la funcțiuni carbonilice este foarte importantă, putînd fi chiar hotărîtoare pentru reușita sintezei. Într-adevăr, nerespectarea condițiilor de aciditate-alcalinitate, ceea ce corespunde, prin expresie analitică, excesului de bioxid de sulf, respectiv sulfitului, poate favoriza unele reacții secundare, cauzînd și impurificarea produsului obținut.

Folosind, de exemplu, în cazul sintezei produsului bisulfitic al betametilnaftochinonei (menadionbisulfit) o soluție conținînd exces de sulfit (soluție prea alcalină), se obțin randamente slabe, luînd naștere produse secundare colorate puternic în roșu, care au în același timp o influență nefavorabilă asupra calității produsului. În schimb, se obțin rezultate bune cu soluții lipsite de sulfit sau conținînd un mic exces de bioxid de sulf.

Pe de altă parte, *p*H-ul soluției bisulfitice determină viteza reacției. Astfel, la reacția menționată nu se recomandă folosirea unei soluții prea acide, întrucît — în acest caz — reacția decurge cu o viteză mult scăzută. Viteza maximă o putem aștepta, în general, la *p*H-ul corespunzător concentrației maxime a ionilor de HSO_3^-.

În caz de reacții de echilibru — condiție satisfăcută la multe reacții de acest gen — aldehida sau cetona se poate chiar pune în libertate, fie prin acidulare, fie prin alcalinizarea soluției produsului bisulfitic. Astfel, *p*H-ul soluției poate influența considerabil, prin deplasarea echilibrului, randamentul reacției de adiționare. Și această condiție ne impune fixarea *p*H-ului corespunzător concentrației maxime de HSO_3^-. Putem calcula valoarea acestui *p*H, cu ajutorul ecuațiilor clasice ale echilibrelor de disociere. Bineînțeles, rezultatele vor avea un caracter aproximativ, în limita valabilității acestor ecuații.

Într-o soluție apoasă de bisulfit, au loc următoarele reacții de echilibru :

$$HSO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2SO_3$$
$$HSO_3^- + OH^- \rightleftharpoons H_2O + SO_3^{2-},$$

respectiv :

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_3^{2-}.$$

De aceste reacţii sînt legate următoarele ecuaţii de echilibru :

$$K_1 = \frac{c_{H^+} \cdot c_{HSO_3^-}}{c_{H_2SO_3}}; \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{c_{H^+} \cdot c_{SO_3^{2-}}}{c_{HSO_3^-}} \text{ echivalent cu } K_2' = \frac{c_{SO_3^-}}{c_{OH^-} \cdot c_{HSO_3^-}}; \quad (2)$$

$$K_3 = K_1 K_2 = \frac{c^2_{H^+} \cdot c_{SO_3^{2-}}}{c_{H_2SO_3}}. \quad (3)$$

Notînd cu c_0 concentraţia analitică a soluţiei, avem :

$$c_0 = c_{H_2SO_3} + c_{HSO_3^-} + c_{SO_3^{2-}}.$$

Exprimînd $c_{HSO_3^-}$ din acest sistem de ecuaţii, obţinem :

$$c_{HSO_3^-} = \frac{K_1 c_0 c_{H^+}}{c^2_{H^+} + K_1 c_{H^+} + K_1 K_2}.$$

Concentraţia maximă a ionilor HSO_3^- ($c^0_{HSO_3^-}$) o putem găsi prin condiţia :

$$\frac{dc_{HSO_3^-}}{dc_{H^+}} = 0 \text{ la } c_{H^+} + = c^0_{H^+}.$$

Executînd operaţia de derivare şi calculînd concentraţia ionilor de hidrogen corespunzătoare valorii maxime, obţinem :

$$c^0_H + = K_3 \text{ şi } pH^0 = \frac{1}{2} p_{K_3}.$$

Aşadar, această valoare de pH este optimă din punctul de vedere al vitezei şi al echilibrului reacţiei. Se ştie că formula $\frac{1}{2} p_{K_3}$ redă valoarea pH-ului sărurilor acide ale acizilor bibazici, în cazul cînd $K_2 c \gg 10^{-14}$ şi $K_1 \ll c$. Putem considera aceste condiţii ca fiind satisfăcute şi, în cazul nostru, fără a comite erori mari din punct de vedere practic. Astfel, putem afirma cu o aproximaţie satisfăcătoare că se lucrează în condiţii optime, dacă soluţia de bisulfit nu conţine nici bioxid de sulf, nici sulfit în exces. Această condiţie se poate realiza numai prin efectuarea unui control analitic asupra soluţiilor. În cazul preparării soluţiei proaspete din carbonat sau din hidroxid cu SO_2, parametrii fizici — densitatea soluţiei, creşterea în greutate sau dizolvarea sulfitului — oferă doar o posibilitate de apreciere cu totul neprecisă asupra soluţiei obţinute. În cazul preparării soluţiei din $NaHSO_3$ solid, alterarea acestuia prin oxidare cauzează o acidulare considerabilă.

În cele ce urmează, vom aplica noţiunea de concentraţie în sensul ei analitic. Astfel, vom avea numai sisteme binare de bioxid-bisulfit sau bisulfit-sulfit, putînd elimina posibilitatea coexistenţei celor trei componenţi, pe baza reacţiei :

$$SO_2 + SO_3^{2-} + H_2O = 2\ HSO_3^-.$$

Pentru determinarea bioxidului şi a bisulfitului, metoda cea mai frecvent întrebuinţată este metoda acidimetrică, care se bazează pe alegerea potrivită a doi indicatori acido-bazici, cu ajutorul cărora se poate titra separat pînă la sare acidă, apoi pînă la sare neutră. În acest scop, sînt recomandaţi : metil-oranj, albastrul de bromfenol sau roşul de metil (pentru titrare pînă la sare acidă) şi timolftaleina sau fenolftaleina (pentru titrare pînă la sare neutră) [1]. Astfel, dintr-o singură probă, prin două titrări consecutive, se poate determina cantitatea de SO_2 şi HSO_3^-. În caz de prezenţă simultană de HSO_3^- şi SO_3^{2-}, se execută o titrare acidimetrică cu timolftaleină şi o titrare iodometrică, calculînd componenţii prin diferenţă. Determinările făcute prin aceste metode nu sînt încă exacte, din cauza virajului greu observabil al indicatorilor. Această dificultate apare în mod accentuat la titrările pînă la sare neutră, mai ales în cazul aplicării fenolftaleinei ca indicator. Virajul începe mult înaintea punctului de echivalenţă, eroarea fiind de 4—5% [2]. La titrările pînă la sare acidă, virajul este uşor de observat, dar şi acesta lasă de dorit [3].

Se obţine un viraj mult mai net cu fenolftaleină, prin adăugarea, înaintea terminării titrării, a unei soluţii de $BaCl_2$, ceea ce se explică prin formarea acidului clorhidric [4]. Se obţine, de asemenea, un viraj mai bun prin adăugare de H_2O_2 neutralizat prin formare de acid sulfuric. Toate aceste titrări prezintă însă inconvenientul că presiunea ridicată a bioxidului şi sensibilitatea lui faţă de oxigenul din aer şi din soluţie, pot cauza pierderi însemnate, chiar în timpul titrării [5].

B o s s h a r d [6] şi S a n d e r [3, 7] recomandă adăugarea unei soluţii de sublimat. Prin formarea unui complex cu caracter puternic acid, se obţine un viraj net, chiar titrînd pînă la sare neutră în prezenţă de metiloranj. Cu toate acestea, precizia metodei atinge numai 1% [2].

B r i a u [8] determină sulfitul pe lîngă tiosulfat, prin oxidare cu o soluţie de iod şi prin titrarea acidului iodhidric format cu NaOH. Metoda se bazează pe faptul că acidul iodhidric se formează numai din reacţia sulfitului cu iod, oxidarea tiosulfatului neputînd provoca acidularea soluţiei.

Pe baza principiului analog — de formare a diferitelor cantităţi de acid tare prin oxidare cu iod — prin combinarea unei titrări iodometrice cu metoda iodometrică a determinării acizilor tari, am putut determina cu mare precizie şi rapiditate componenţii sistemelor SO_2—HSO_3^- şi HSO_3^-—SO_3^{2-} dintr-o singură probă (prin două

titrări consecutive). Redăm mai jos principiul metodei şi modul de lucru :

În cazul titrării iodometrice a SO_2, HSO_3^- şi SO_3^{2-} avem următoarele reacţii :

$$SO_2 + J_2 + 2H_2O = SO_4^{2-} + 2J^- + 4H^+ ;$$

$$HSO_3^- + J_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2J^- + 3H^+ ;$$

$$SO_3^{2-} + J_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2J^- + 2H^+.$$

Acidul format în reacţie se poate determina prin metoda adăugării de iodat şi a titrării iodului pus în libertate cu tiosulfat. Dacă la titrarea cu iod soluţia a consumat V_1 soluţie iod 0,1 *n* şi prin aceasta s-a format o cantitate de V_2 acid — exprimat în ml de soluţie 0,1 *n* echivalent — sînt valabile următoarele ecuaţii :

$$\frac{20\,000}{M_{SO_2}} m_{SO_2} + \frac{20\,000}{M_{HSO_3^-}} m_{HSO_3^-} = V_1$$

$$\frac{40\,000}{M_{SO_2}} m_{SO_2} + \frac{30\,000}{M_{HSO_3^-}} m_{HSO_3^-} = V_2$$

în cazul sistemului bioxid-bisulfit şi :

$$\frac{20\,000}{M_{HSO_3^-}} m_{HSO_3^-} + \frac{20\,000}{M_{SO_3^{2-}}} m_{SO_3^{2-}} = V_1$$

$$\frac{30\,000}{M_{HSO_3^-}} m_{HSO_3^-} + \frac{20\,000}{M_{SO_3^{2-}}} m_{SO_3^{2-}} = V_2$$

în cazul sistemului bisulfit-sulfit.

În ecuaţiile de mai sus, *M* reprezintă greutăţile moleculare, iar *m* cantităţile respective din probă, exprimate în grame.

Rezolvînd aceste sisteme de ecuaţii, obţinem :

$$m_{HSO_3^-} = \frac{M_{HSO_3^-}}{10\,000}(2V_1 - V_2),$$

$$m_{SO_2} = \frac{M_{SO_2}}{10\,000}\left((V_2 - \frac{3}{2}V_1\right)$$

în cazul sistemului bioxid-bisulfit, şi :

$$m_{HSO_3^-} = \frac{M_{HSO_3^-}}{10\,000}(V_2 - V_1),$$

$$m_{SO_3^{2-}} = \frac{M_{SO_3^{2-}}}{10\,000}\left(\frac{3}{2}V_1 - V_2\right)$$

în cazul sistemului bisulfit-sulfit.

Aşadar, pentru $m_{HSO_3^-}$, se obţin două expresii diferite : una pentru sistemul SO_3 — HSO_3^- şi alta pentru HSO_3^- — SO_3^{2-}. Cu primul sistem vom avea de-a face, în cazul cînd $V_2 - \frac{3}{2}V_1 > 0$, iar cu al doilea în cazul cînd $V_2 - \frac{3}{2}V_1 < 0$ şi se vor executa calculele cu ecuaţiile corespunzătoare.

Dacă $V_2 - \frac{3}{2}V_1 = 0$, se obţin — în mod firesc — rezultate identice pentru biosulfit cu amîndouă ecuaţiile, atît pentru bioxid, cît şi pentru sulfit. În mod practic, se va lucra după cum urmează :

După diluarea corespunzătoare a soluţiei de bisulfit, se pipetează o cantitate (echivalentă cu circa 20 ml soluţie 0,1 *n*), sub agitare moderată la 25 ml iod 0,1 *n*, într-un vas conic cu dop. După 2—3 minute de repaos, se titrează excesul de iod cu tiosulfat 0,1 *n*. Volumul de iod consumat se calculează prin diferenţă (V_1).

Se adaugă soluţiei circa 2 g KJO_3 neutru şi 0,5 g KJ. După o scurtă agitare, se titrează iodul pus în libertate cu tiosulfat (V_2). Se calculează cantităţile componenţilor după formulele redate anterior.

Dacă nu disupunem de iodat perfect neutru, se va face o soluţie 2% iodat — 5% iodură, care se decolorează cu cîteva picături de tiosulfat 0,1 *n*. Din această soluţie, se vor întrebuinţa circa 10 ml la fiecare titrare. La titrările cu tiosulfat — în special la prima titrare — nu se foloseşte soluţia de amidon ca indicator.

În cele ce urmează, redăm modul de verificare a metodei.

Dintr-o soluţie de bisulfit de sodiu de circa 50 g/100 ml care conţinea un exces de bioxid, s-a precipitat bisulfitul cu alcool. După filtrare, s-a spălat bine cu alcool şi cu eter. Bisulfitul, astfel obţinut, lipsit de bioxid şi de sulfit, s-a uscat în exicatorul de vid, pînă la greutate constantă. Din această soluţie, s-a preparat o soluţie conţinînd 23 g/l. Cîte 5 ml din această soluţie s-au pipetat în 25 ml soluţie de iod 0,1 *n*, la care s-au adăugat în prealabil diferite cantităţi de acid clorhidric, respectiv de hidroxid de sodiu 0,1 *n* şi s-a executat determinarea după metoda indicată. Rezultatele sînt redate în următoarea tabelă :

Nr. crt.	HCl 0,1 *n* ml	NaOH 0,1 *n* ml	V_1	V_2	$V_2 - \frac{3}{2}V_1$	$\frac{3}{2}V_1 - V_2$
1	15,0	—	22,10	48,15	15,0	—
2	10,0	—	22,15	43,20	10,02	—
3	5,0	—	22,10	38,10	4,95	—
4	0,0	0,0	22,15	33,20	0,02	—
5	—	2,0	22,15	31,20	—	2,02
6	—	5,0	22,15	28,20	—	5,00
7	—	10,0	22,15	23,20	—	10,00
8	—	15,0	22,10	18,20	—	14,95
9	—	20,0	22,15	13,25	—	19,97

Adaosul de acid sau hidroxid corespunde cantităţii echivalente de bioxid, respectiv sulfit. După cum reiese din tabelă, cantitatea găsită exprimată în ml $\left(V_2 - \frac{3}{2}V_1\right.$, respectiv $\left.\frac{3}{2}V_1 - V_2\right)$ este în bună concordanţă cu adaosurile. Rezultatele sînt bune chiar şi pentru soluţii puternic alcaline, metoda fiind — deci — corespunzătoare

pentru determinarea cantitativă a hidroxidului lîngă sulfit. Aceasta s-a putut aştepta, de altfel, pe baza rezultatelor lui Gapcenko [9], care a demonstrat că oxidarea sulfitului cu iod se petrece în mod cantitativ şi în soluţii alcaline, recomandînd aplicarea reacţiei ca metodă analitică.

Excesul de hidroxid din soluţia de sulfit se va exprima prin următoarea formulă :

$$m_{OH^-} = \frac{M_{OH^-}}{10\,000}(V_1 - V_2).$$

Expresia $\frac{3}{2} V_1 - V_2$ din tabelă este egală în mod firesc, şi în acest caz, cu echivalentul de hidroxid adăugat soluţiei de bisulfit.

Bibliografie

1. Taufel K., Wagner C., *Z. anal. Chem.* 68, 25, 1925.
2. Kolthoff I.M., Stenger, V. A. *Obemnti analiz.* Tom. II. Moscova-Leningrad 1950, pag. 181.
3. Sander A., *Chem. Ztg.*, 38. 1057, 1914.
4. Kolthoff I.M., *Z. annorg. Allgem. Chem.*, 109, 69, 1920.
5. Kedesdy E., *Chem. Ztg.* 38, 601, 1914.
6. Bosshard E., Grob W., *Chem. Ztg.*, 37, 465, 1913.
7. Sander A., *Chem. Ztg.*, 39, 945, 1915.
8. Briau A., *Ann. Chim. Analit. Chim.* appl. 3, 19, 38, 1937.
9. Gapcenko M. V., *Zavodskaia Laboratoriia*, 8, 1064, 1939.

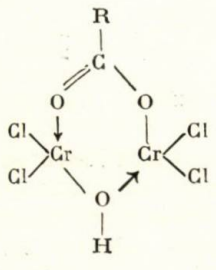
O METODĂ SIMPLĂ DE PREPARARE A COMPUŞILOR COMPLECŞI AI CROMULUI CU CLOR ŞI CU ACIZI GRAŞI

Ing. A. Süszer

Cu toate că este bine cunoscută tendinţa foarte accentuată a cromului trivalent de a forma combinaţii complexe, descoperirea combinaţiilor complexe bazice ale cromului cu clor şi cu acizi graşi, solubile în apă, a fost o surpriză.

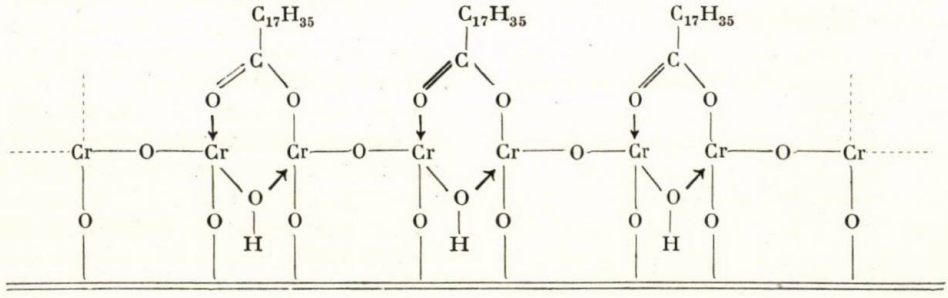
Aceste combinaţii complexe sînt întrebuinţate în cantităţi mereu crescînde, sub diferite denumiri (Quilon, Phobotex etc.) şi servesc la hidrofobizarea permanentă a fibrelor celulozice, polipeptidice, precum şi a pielii, a hîrtiei şi a sticlei.

Din punct de vedere chimic, ele au — probabil — o structură ciclică, conform formulei :



unde R.COO — înseamnă un radical de acid gras, de obicei acid stearic.

În condiţiile hidrofobizării, se formează, prin hidroliză şi prin olificare, compuşi policiclici macromoleculari, în care cromul se combină — prin intermediul oxigenului — cu grupele negative din suprafaţa de hidrofobizat, iar catenele lungi de hidrocarburi din acidul gras sînt îndreptate spre exterior, stînd perpendicular pe planul suprafeţei tratate :



Astfel, în mod practic, suprafaţa este învelită într-un film monomolecular de hidrocarburi hidrofobe, orientate.

Avînd în vedere că modul de preparare, cum şi întrebuinţarea practică a acestor produşi a fost descrisă în mai multe publicaţii recente [1—8] fiind astfel bine cunoscute, ne vom limita în acest articol, numai la descrierea principiilor de lucru, la sinteza lor, aşa cum reiese din literatura citată.

În general, există două căi distincte :

1. Oxidarea unui alcool gras, dizolvat într-un solvent inert (ca de exemplu tetraclorura de carbon), cu ajutorul clorurii de cromil, CrO_2Cl_2. Se formează concomitent acidul gras corespunzător alcoolului gras şi clorura cromică bazică, care reacţionează imediat prin formare de clorură complexă bazică de crom, cu acidul gras. În loc de alcool gras, se poate întrebuinţa şi

acidul gras, însă în acest caz trebuie să fie prezent încă un agent de reducere, ca de exemplu un alcool inferior.

2. Transformarea clorurii de crom dizolvată într-un alcool (metanol, etanol, izopropanol) în clorura de crom bazică, cu ajutorul hidroxidului de sodiu alcoolic şi transformarea acestei sări, prin adăugare de acid gras, într-o combinaţie complexă. Se recomandă drept cea mai favorabilă proporţie între crom, clor, grupa hidroxilică şi acidul gras 2 : 4 : 1 : 1. Se formează concomitent clorura de sodiu, care se precipită, fiind insolubilă în mediu alcoolic şi care se elimină prin filtrare. În loc de acid gras, se poate lucra şi cu o sare alcalină a acidului gras (săpun), care se adaugă la soluţia alcoolică a clorurii de crom bazice.

Reacţia de formare a combinaţiei complexe are loc la fierbere, sub reflux.

Analizînd cele două metode de lucru, se poate constata că în primul caz există inconvenientul că se lucrează cu un solvent toxic şi cu clorură de cromil, care reacţionează foarte violent şi uneori chiar exploziv cu substanţele organice, iar alcoolul gras este mai scump decît acidul gras corespunzător, respectiv adăugarea unui agent de reducere separat, în cazul folosirii directe a acidului gras, scumpeşte de asemenea, produsul finit.

Cu toate că dificultăţile cele mai importante au fost elimintate la a doua metodă de preparare, există şi în acest caz destule inconveniente, ca de exemplu obţinerea clorurii cromice bazice prin tratarea clorurii cromice cu hidroxid de sodiu este o operaţie care trebuie condusă cu cea mai mare atenţie, pentru a nu provoca precipitarea ireversibilă a cromului sub formă de hidroxid sau de săruri cu bazicitate mai înaltă. Filtrarea clorurii de sodiu, care se formează ca produs secundar, este de multe ori îngreunată prin faptul că aceasta se precipită sub formă mai mult sau mai puţin coloidală din mediul neapos. În fine, un alt dezavantaj îl constituie faptul că este nevoie de a prepara şi a manipula trei soluţii diferite, şi anume una de clorură cromică, una de hidroxid de sodiu şi una de acid gras, respectiv de săpun.

Avînd în vedere aceste neajunsuri descrise mai sus, ne-am propus căutarea unei metode simple şi rapide de preparare a acestor compuşi complecşi ai cromului.

Încercările au arătat că clorura cromică sub formă de hexahidrat $[CrCl_2(H_2O)_4]\,Cl \cdot 2H_2O$, sau sub o altă formă hidratată, se poate dizolva în alcool împreună cu acidul gras, sau chiar cu sarea (săpunul) acestuia, la temperatură moderată, fără nici o precipitare de săpun de crom, aşa cum era de aşteptat. Spre deosebire de această comportare, o soluţie apoasă de clorură cromică, precipită instantaneu la rece, cu o soluţie apoasă de săpun, formînd săpun de crom. Probabil disocierea acestor compuşi, respectiv formarea ionilor este neglijabilă în soluţie neapoasă la temperatura aleasă şi astfel nu are loc reacţia aşteptată. Se formează o soluţie limpede, la care apoi se poate adăuga — prin picurare şi agitare continuă — soluţia alcoolică de hidroxid de sodiu, stoechiometric, calculată. Soluţia tulbure care se formează se încălzeşte la fierbere, rezultînd compusul complex dorit şi clorura de sodiu, care se elimină prin filtrare.

Pe baza acestor observaţii, s-a mers apoi un pas mai departe, simplificînd întreaga preparare într-o singură operaţie : se introduce împreună în vasul de reacţie acidul gras şi clorura cromică, iar alcoolului folosit ca solvent i se adaugă cantitatea stoechiometrică de amoniac, sub formă de soluţie apoasă. Alcoolul amoniacal se toarnă apoi deodată peste cei doi reactanţi introduşi în vasul de reacţie. Soluţia care este la început tulbure, se limpezeşte în cîteva secunde, apoi se încălzeşte sub reflux la fierbere, pentru desăvîrşirea reacţiei. Nu apare nici un precipitat în cursul reacţiei, deoarece clorura de amoniu care se formează este solubilă în alcool. După răcirea amestecului de reacţie, o parte din clorura de amoniu se precipită sub formă de cristale foarte bine dezvoltate şi uşor filtrabile. Prezenţa clorurii de amoniu în soluţie nu are nici o influenţă asupra operaţiei de hidrofobizare cu complexul cromic. Dacă se lucrează la o diluţie mai mare, nu apare nici un precipitat şi filtrarea poate fi evitată.

Compuşii complecşi ai cromului obţinuţi după metoda noastră nu se deosebesc de cei preparaţi prin metodele cunoscute. Ei se prezintă, sub formă de soluţii alcoolice, ca lichide de culoare verde-închis, care se dizolvă limpede în orice proporţie, atît în apă rece, cît şi în apă caldă. Soluţiile formate în apă rece sînt perfect stabile un timp îndelungat.

Reacţia brută de formare a compuşilor complecşi poate fi exprimată în modul următor :

$$2CrCl_3 + R \cdot COOH + 2NH_4OH \rightarrow$$
$$\rightarrow Cr_2Cl_4(OH)O \cdot CO \cdot R + 2NH_4Cl + H_2O.$$

Condiţia prealabilă a reuşitei acestei reacţii este respectarea strictă a proporţiilor stoechiometrice.

S-au preparat, după metoda descrisă, compuşi complecşi conţinînd diverşi acizi alifatici, aliciclici şi aromatici.

Avînd în vedere simplitatea metodei de preparare, cum şi preţul relativ scăzut al acestor produse foarte eficace care pot servi la îmbunătăţirea esenţială a unor serii întregi de bunuri de larg consum, fabricarea industrială a compuşilor complecşi ai cromului cu clor şi cu acizi graşi ar fi de folos pentru economia naţională.

Datele detaliate asupra metodei descrise şi asupra proprietăţilor compuşilor complecşi sintetizaţi vor fi comunicate într-o publicaţie viitoare. Metoda a fost anunţată pentru brevetare.

Bibliografie

1. Iler R. K., *Ind Eng. Chem*, 46, 766, 1954.
2. *U.S.P.*, 2273040/17.2.1942.
3. Küntzel A., *Das Leder*, 5, 285, 1954.
4. Martinelli B., Köller P., *Chem. Rundschau*, 9, 65, 1956.
5. Grünler S., *Das Leder*, 7, 174, 1956.
6. Rochas P., *Teintex*, 22, 349, 1957.
7. Hartford W. H., *Ind. Eng. Chem.*, 49, nr. 11, 49 A, 1957.
8. Sandu N., *Industria Uşoară, ianuarie* 1958.

LABORATOR

STUDIU ASUPRA PREPARĂRII SULFOGUANIDINEI

Dr. O. Frehden, chim. Alma Arsene şi chim. Lidia Dimofte

Deşi s-ar părea că, în ultimii ani, introducerea pe scară largă a antibioticelor a înlocuit chemoterapia cu sulfamide, totuşi acestea au în multe domenii utilizări practice importante.

Tendinţa, generală astăzi, de a asocia diferite medicamente în tratamentul unor boli face ca sulfamidele să nu-şi fi pierdut de loc actualitatea în practica terapeutică.

Sulfamidele sînt compuşi care conţin în moleculă un nucleu benzenic ce poartă funcţiunea de sulfonamidă şi în poziţia para faţă de acesta, o grupare aminică. Acest substituent în poziţia para este esenţial pentru activitatea sulfamidelor.

De la descoperirea, în 1935, a primei sulfamide, cercetările au străbătut un drum lung, iar numărul produselor sintetizate este de ordinul miilor.

După prima perioadă de utilizare a sulfamidelor în general, s-a trecut la sulfamido-terapie cu tendinţe specifice, descoperindu-se mereu alţi derivaţi, fiecare cu acţiune determinantă asupra anumitor microbi şi anumitor localizări ale infecţiei. Un astfel de derivat este sulfoguanidina, sintetizată în 1940 şi mult utilizată în decursul celui de-al doilea război mondial. Eficacitatea sa şi efectul specific asupra infecţiilor intestinale s-a verificat prin aceea că a prevenit epidemiile mari de dezinterie bacilară, pe front. Proprietatea sa de a se elimina greu din organism îi măreşte eficacitatea, iar toxicitatea sa redusă evită accidentele pe care folosirea sa le-ar putea da.

Începînd din 1940, literatura dă indicaţii asupra farmacologiei proprietăţilor şi asupra metodelor de preparare a sulfoguanidinei.

Metodele de preparare a sulfoguanidinei pot fi împărţite în două mari categorii :

a) prima categorie utilizează prepararea sărurilor de guanidină din săruri de amoniu şi cianamidă sau derivaţi de ai săi şi apoi condensarea sărurilor guanidinei cu sulfoclorura acetanilidei şi hidroliza derivatului obţinut [1];

b) a doua categorie se bazează pe condensarea cianamidei cu sulfoclorura acetanilidei pentru obţinerea unei cianamide substituite. Aceasta se tratează apoi cu amoniac, cu o sare de amoniu, cu tiouree, sau cu un alt produs care pune în libertate amoniac [2].

Alte metode de preparare pornesc de la sulfoclorura nitrobenzenului, condensată cu săruri de guanidină sau cu derivaţi de acest tip, de exemplu benzilizotiouree, urmată apoi de reducerea cu fier, cu sulfat feros sau cu alţi agenţi reducători [3].

O metodă indicată porneşte de la condensarea sulfamidei albe cu săruri de guanidină sau cu alţi derivaţi de acest tip, urmată de hidroliză [4].

În urma lucrărilor executate, am ajuns la concluzia că metodele din prima categorie prezintă avantajul de a obţine ca produs intermediar săruri de guanidină, substanţe cristalizate, uşor de identificat, cu puncte de topire şi solubilităţi cunoscute.

Vom arăta în cele ce urmează, metodele date de literatura de specialitate pentru diferitele faze :

Prepararea azotatului de guanidină

a) Din rodanură de amoniu, prin încălzire la temperatura de 180—190°C şi evaporare, spre a obţine rodanură de guanidină, din care prin tratare cu carbonat de potasiu, rezultă carbonatul de guanidină.

b) Din rodanură de amoniu cu amoniac şi azotat de plumb, într-o autoclavă la 7—8 at şi 120°C [5].

c) Din dicianamidă prin topire cu azotat de amoniu [6].

d) Din guaniluree cu bioxid de carbon, spre a obţine carbonatul de guanidină [7].

e) Încălzirea la 120—160°C a unei soluţii de cianamidă sau de dicianodiamidă într-un solvent ca, de exemplu, amoniac lichid şi în prezenţa ionului nitrat (din azotat de amoniu) [8].

f) Din diciandiamidă cu azotat de amoniu în soluţie la 160°C [9].

g) Din cianamidă cu azotat de amoniu şi uree ca fondant la 140°C [10].

h) Amestecarea prealabilă a cianamidei cu azotatul de amoniu pentru fluidizare şi încălzirea masei la 100°C [11].

Condensarea cu sulfocloracetanilidă

Există cîteva indicaţii de condensare în mediu de piridină [12], de alcool izopropilic [13], sau de nitrobenzen, cum şi în mediu de piridin-acetonă şi argilă activată acidă. Condensarea este urmată de extracţia cu alcool etilic sau metilic şi apoi de concentrarea extrasului [14]. Unele indicaţii prevăd topirea sulfoclorurii cu azotat de guanidină şi hidroxid de sodiu la 160°C şi extracţia cu apă [15].

Hidroliza

Literatura de specialitate dă indicaţii atît asupra hidrolizei acide, cît şi asupra celei alcaline [16]. Hidroliza alcalină prevede un timp de reacţie de şase ore, la temperatura de 40—50°C, cu o concentraţie de NaOH de 13—17 %.

Indicaţiile de hidroliză acidă [17] prevăd concentraţii diferite de acid clorhidric : 4 %, 5 %, 7 %, 12 %, 17 %, timp de 2 1/2 ore fierbere la reflux.

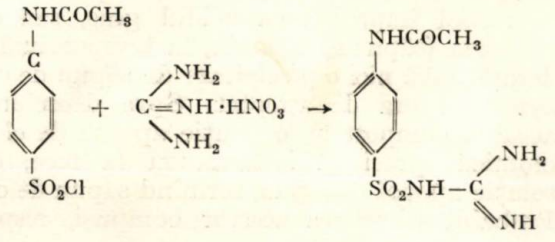
Pentru precipitarea sulfoguanidinei din soluţia clorhidrică se indică, fie amoniacul, fie hidroxidul de sodiu [18].

Reacţii chimice

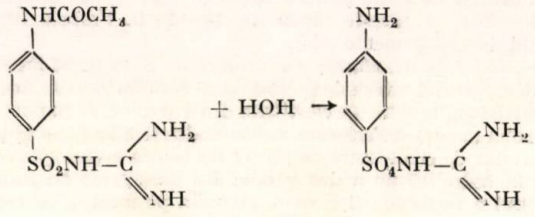
Prin topirea cianamidei de calciu cu azotat de amoniu, se obţine azotatul de guanidină, conform reacţiei :

$$CN_2Ca + 3NH_4NO_3 \rightarrow C(=NH\cdot HNO_3)(NH_2)_2 + 2\,NH_3 + Ca(NO_3)_2.$$

Azotatul de guanidină, condensat cu sulfoclorura acetanilidei, duce la acetilsulfoguanidină. Reacţia ce are loc este următoarea :



Prin hidroliza acetilsulfoguanidinei, se obţine sulfoguanidină, conform reacţiei :



Studiul parametrilor pe faze

Prepararea azotatului de guanidină

S-a încercat reproducerea metodelor din literatură indicate la pct. *g* şi *h*, deoarece celelalte prezintă dificultăţi de manipulare sau cer materii prime greu de procurat. S-au variat apoi diferiţi parametri, dintre care citäm :

a) raportul molar cianamidă : azotat de amoniu ;
b) temperatura de lucru ;
c) timpul de reacţie ;
d) volumul de apă în care s-a dizolvat topitura.

S-au mai studiat necesitatea şi modul de purificare şi de recuperare a azotatului de amoniu.

a) *Raportul molar cianamidă : azotat de amoniu*

Literatura indică utilizarea unui exces de 7—10 moli azotat de amoniu faţă de cianamidă [19].

S-au făcut încercări pentru micşorarea acestui exces, lucrînd cu rapoarte molare de : 1 :8,8 ; 1 :7,9 ; 1 :6,9 şi 1 :6. Rezultatele se văd în fig. 1. Se vede că raportul molar optim este de 1 :7,9, în care caz se obţin randamente maxime.

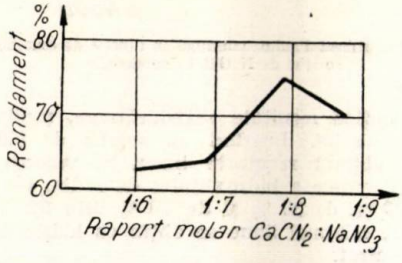


Fig. 1. Randamentul azotatului de guanidină în funcţie de raportul molar

b) *Temperatura*

Încercînd reproducerea procedeului *q*, care constă în topirea la 140°C a cianamidei cu azotat de amoniu şi cu uree — ca fondant — randamentele obţinute nu au depăşit 45 % în azotat de guanidină faţă de cianamida de calciu.

Procedeul care utilizează amestecarea prealabilă a cianamidei cu azotatul de amoniu spre a forma un amoniacat şi

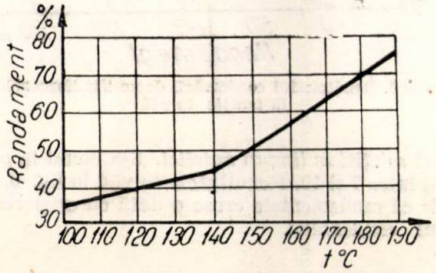


Fig. 2. Randamentul azotatului de guanidină în funcţie de temperatură

a fluidiza amestecul, urmată de încălzirea la 100°C, a dus la randamente foarte mici de 25—30 %.

Afară de aceasta, s-a lucrat cu o cianamidă impură, ce conţine fier. La temperatura de 100—150°C, amoniacul ce rezultă aici din reacţie nu se degajă complet, ci rămîne sub formă de amoniacat, din care apoi se separă fierul, împreună cu cristalele de azotat de guanidină obţinute.

Din această cauză, am ridicat temperatura de reacţie pînă la 180—190°C, renunţînd în felul acesta şi la adaosul de uree ca fondant.

În aceste condiţii de temperatură, amoniacul se degajă complet, iar fierul rămîne în soluţia de la filtrarea cristalelor de azotat de guanidină. Randamentele ajung la 70—75 %.

În fig. 2, sînt arătate rezultatele acestor încercări, în funcţie de temperatură. Temperatura indicată este cea a băii de ulei.

Din fig. 2 se vede creşterea randamentelor în funcţie de temperatură. Probele lucrate la o temperatură superioară celei de 190°C au dus la descompunerea azotatului de guanidină.

c) *Timpul de reactie*

Reacţia se consideră terminată atunci cînd toată cianamida de calciu fiind consumată, topitura nu mai dă reacţia specifică cianamidei şi nu mai precipită cianamida de argint.

Din probele făcute, s-a constatat că reacţia este terminată în timp de două ore la temperatura de 185°C.

d) *Dizolvarea topiturii*

Literatura indică dizolvarea topiturii în soluţie de carbonat de amoniu, în vederea precipitării calciului din masa de reacţie, sub formă de carbonat insolubil [20]. În urma încercărilor făcute, am constatat că dizolvarea în apă, la cald, dă rezultate tot atît de bune şi, ca atare, se poate elimina utilizarea carbonatului de amoniu. În ce priveşte volumul de apă necesar dizolvării topiturii, trebuia găsit experimental volumul în care azotatul de guanidină format să se dizolve tot, la cald şi să cristalizeze apoi la rece fără pierderi, aceasta ţinînd seamă de solubilitatea azotatului de guanidină în apă, care este de 15 % la 20°C şi de 55 %, la 47°C. S-a ajuns la concluzia că trebuie utilizat un volum de apă care să formeze cu azotatul de guanidină o soluţie de aproximativ 20 %, deci de o concentraţie corespunzătoare cristalizării fără pierderi. Dacă volumul de apă este mai mare, rămîn în soluţie cantităţi importante de azotat de guanidină care cristalizează apoi împreună cu azotatul de amoniu şi de calciu în exces. Cînd se utilizează apă prea puţină, se ivesc dificultăţi la filtrare prin cristalizare pe filtru.

Prin răcirea prea puternică a soluţiei, azotatul de guanidină rămas în soluţie cristalizează împreună cu azotatul de amoniu şi de calciu în exces, rămas—de asemenea — în soluţie. De aceea, nu se recomandă la cristalizare răcirea sub 20°C.

e) *Purificarea*

Încercările făcute pentru recristalizarea azotatului de guanidină din apă nu au dat rezultate satisfăcătoare, din cauza solubilităţii sale mari. De aceea, s-au făcut recristalizări din alcool, care au dus la randamente mai mari, cu toate că — din cauza solubilităţii mici a azotatului de guanidină în alcool (de 13 % la 78°C) — este necesar să se lucreze în soluţii foarte diluate. Randamentele la recristalizare sînt de 78—86 %. Această purificare se face însă numai în mod excepţional, cînd se obţine un produs brut cu un punct de topire prea scăzut sau cînd se cere o puritate mare a produsului. În mod obişnuit, s-a lucrat în faza următoare condensarea cu sulfocloracetanilidă, cu azotat de guanidină nerecristalizat, cu p.t. 185—214°C, obţinîndu-se rezultate satisfăcătoare.

f) *Recuperarea*

După cum am arătat, pentru a obţine randamente bune, este necesar să se lucreze cu un exces de azotat de amoniu. Acest exces trebuie recuperat şi reintrodus în procesul de fabricaţie. Pentru aceasta, soluţia reziduală, ce conţine azotatul de amoniu, de calciu şi de guanidină, se concentrează la 55°C, pînă la 50 % din volumul iniţial. Se obţin din 140 g azotat de amoniu în exces, circa 80 g cristale, cu un conţinut de 60—70 % în azotat de amoniu. Se recuperează în felul acesta circa 35 % azotat de amoniu în exces. Acesta, reintrodus în ciclul de reacţie, duce la randamente în azotat de guanidină mai mari decît cele obişnuite, probabil din cauza azotatului de guanidină pe care-l conţine.

Prepararea sulfocloracetanilidei

Se prepară acetanilida din anilină şi acid acetic glacial. Acetanilida se clorosulfonează, iar masa obţinută se descompune pe gheaţă, obţinîndu-se astfel sulfocloracetanilida.

Condensarea sulfocloracetanilidei cu azotat de guanidină

S-au variat următorii parametri :

a) mediul de condensare ;
b) raportul molar ;
c) temperatura ;
d) modul de introducere a reactanţilor ;
e) concentraţia soluţiei de hidroxid de sodiu folosită pentru neutralizare ;
f) *p*H-ul în timpul reacţiei.

a) *Mediul de condensare.* Încercările făcute în mediu de piridină sau în mediu apos nu au dat nici un rezultat. În mediu de alcool izopropilic, s-au obţinut randamente foarte mici. În schimb, în mediu de acetonă-apă, s-a ajuns la rezultate bune. Proporţia apă : acetonă este de 1 : 0,8 în volume.

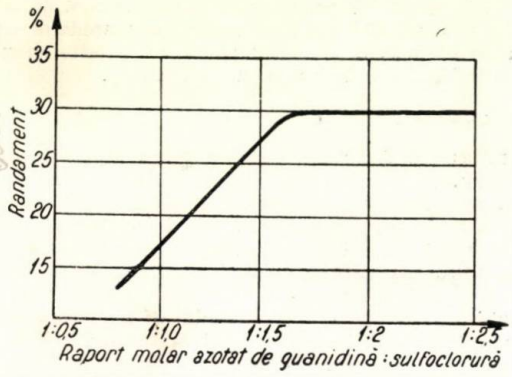


Fig. 3. Randamentul sulfoguanidinei în funcţie de condensare

b) *Raportul molar.* S-a lucrat cu rapoarte molare diferite, de : 1 : 0,8 ; 1 : 1 ; 1 : 1,4 ; 1 : 1,6 ; 1 : 1,7 ; 1 : 2 şi 1 : 2,5. În fig. 3 sînt date rezultatele obţinute.

Se vede că la raportul molar 1 :1,6 randamentele cresc, la rapoarte molare mai mari acestea menţinîndu-se constante.

c) *Temperatura.* S-au făcut probe de condensare la diferite temperaturi, după cum urmează : 5—10°C ; 20—25°C şi 35—45°C.

Se constată că la temperatură joasă, condensarea nu are loc şi că produsul de reacţie are un punct de topire diferit de cel indicat în literatură.

La temperatura de peste 40°C, randamentele scad, probabil în urma descompunerilor ce au loc. În fig. 4, se dau rezultatele obţinute la condensarea la diverse temperaturi.

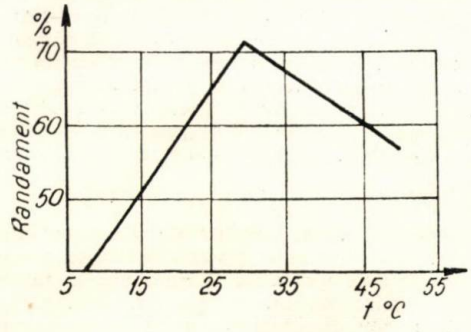


Fig. 4. Randamentul sulfoguanidinei în funcţie de temperatură la condensare

Temperatura optimă pentru condensare este între 25 şi 35°C, temperatură care este atinsă fără încălzire exterioară, deoarece în decursul reacţiei şi neutralizării se degajă căldură. Reacţia va fi în aşa fel condusă, încît temperatura de 35°C să nu fie depăşită. Pentru aceasta, se va regla în mod corespunzător introducerea porţiunilor de sulfoclorură şi a soluţiei de hidroxid de sodiu pentru neutralizare. După terminarea condensării, se răceşte proba la 10—15°C. Probele filtrate la cald dau randamente mici.

d) *Modul de introducere a reactanţilor.* S-au făcut încercări diferite, variind viteza de introducere a sulfoclorurii. Aceasta s-a introdus, fie întreaga cantitate dintr-o dată, fie în porţiuni. În proba în care sulfoclorura s-a introdus deodată, s-a obţinut un produs de condensare cu punct de topire necorespunzător, care la hidroliză nu a dat nimic. La adăugarea treptată în porţiuni a sulfoclorurii şi neutralizarea pe măsură ce are loc reacţia, se obţin rezultate satisfăcătoare.

O altă încercare a fost aceea de a adăuga sulfoclorura sub formă de soluţie în acetonă ; nu s-a obţinut acetilsulfoguanidină.

Introducînd sulfoclorura ca soluţie apoasă, neutralizată în prealabil, de asemenea, nu s-au obţinut rezultate bune.

În urma acestor încercări, s-a constatat că introducerea sulfoclorurii solide în porţiuni este soluţia cea mai favorabilă.

e) *Substanţa neutralizantă.* S-a încercat neutralizarea acidului format din reacţia de condensare, cu carbonat de sodiu, fără să se obţină rezultate satisfăcătoare, mediul nefiind suficient de alcalin. Lucrînd cu soluţie de hidroxid de sodiu, s-au obţinut rezultate bune. În vederea stabilirii concentraţiei optime a hidroxidului de sodiu, s-a lucrat cu NaOH de 23 %, de 30 % şi de 40 %. Din fig. 5, se vede că rezultatele cele mai bune se obţin cu hidroxid de sodiu cît mai concentrat.

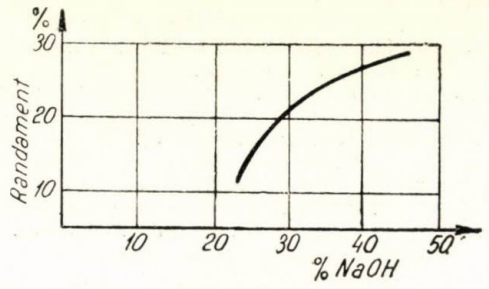


Fig. 5. Randamentul sulfoguanidinei în funcţie de concentraţia soluţiei de NaOH la condensare

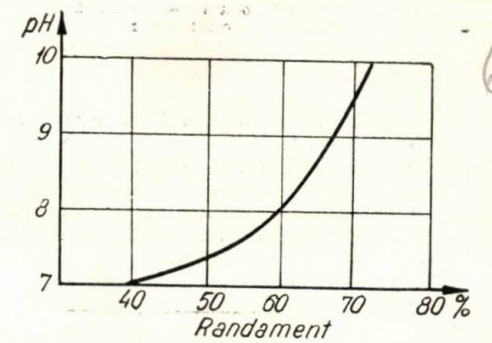


Fig. 6. Randamentul condensării de acetilsulfoguanidină în funcţie de *p*H

f) *p*H-ul *soluţiei în timpul reacţiei.* S-a lucrat la *p*H diferit, variindu-l între 7 şi 10. Rezultatele se văd în fig. 6.

Se vede că randamentele cresc o dată cu creşterea *p*H-ului în timpul condensării.

Purificarea acetilsulfoguanidinei

Cînd acetilsulfoguanidina are punctul de topire sub 230°C, punct de topire coborît din cauza sulfoclorurii nereacţionate, se poate purifica prin spălare cu NaOH 5 %. În felul acesta, p.t. al produsului purificat ajunge la 240—245°C. Această purificare nu se foloseşte decît în cazul cînd este necesară obţinerea unui intermediar foarte pur. La probele executate,

operațiile ulterioare au fost făcute cu acetilsulfoguanidină nepurificată.

Din încercările făcute pentru faza de condensare, s-a stabilit că de mare importanță sînt factorii *p*H și concentrația de hidroxid de sodiu.

Hidroliza sulfoguanidinei

Încercările făcute cu hidroliza alcalină prezintă diferite dificultăți, ca — de exemplu — durata mare; încercările făcute au dus la un produs necorespunzător din punct de vedere al randamentului și al calității.

Noi am ales hidroliza acidă, mediul fiind acidul clorhidric. S-au variat următorii parametri :

a) concentrația acidului ;
b) temperatura și
c) timpul.

a) *Concentratia acidului*. S-au făcut încercări cu concentrații diferite de acid clorhidric : 2 %, 5 %, 7 %, 12 %,

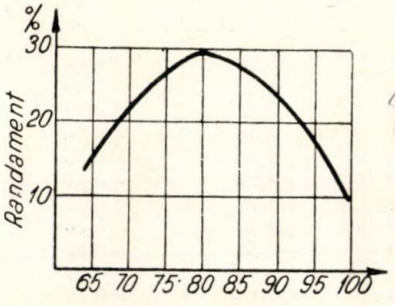


Fig. 7. Randamentul hidrolizei în funcție de temperatură

menținînd timpul și temperatura constante. Rezultate satisfăcătoare nu s-au obținut decît la probele lucrate cu acid clorhidric de concentrație 2 % ; în celelalte probe, s-a obținut un reziduu care nu hidrolizează și nu se topește. Raportul molar dintre acetilsulfoguanidină și acidul clorhidric este de 1 :1,4.

b) *Temperatura*. S-au făcut hidrolize la diferite temperaturi : 100°C, 99°C, 90°C, 80°C, 75°C, 55°C și se constată, după cum se vede în fig. 7, că temperatura optimă pentru hidroliză este de 80°C. La temperaturi mai mari, randamentul hidrolizei descrește.

c) *Timpul*. S-au efectuat hidrolize variind timpul de hidroliză. Timpul indicat de literatură este de 180 de minute. Timpul optim găsit de noi este de 90 de minute. Se constată că o încălzire prelungită nu duce la nici o îmbunătățire a randamentului.

S-a stabilit că de mare importanță pentru faza hidrolizei sînt primii doi parametri : concentrația acidului clorhidric și temperatura.

Precipitarea

Acetilsulfoguanidina hidrolizată este neutralizată cu hidroxid de sodiu, sub agitare la *p*H = 7 și la temperatura de 45°C. La *p*H = 7, precipită sulfoguanidina brută.

Recristalizarea

Deoarece între solubilitatea sulfoguanidinei în apă, la cald și la rece, este o mare diferență — de exemplu : 0,1 % la 25°C și 10 % la 100°C — aceasta s-a recristalizat din apă. Proporția de sulfoguanidină brută-apă este de 1 : 20 la temperatura de 100°C. Randamentul recristalizării variază între 65 și 75 %.

Proporția de cărbune utilizat la recristalizare este de 10 %.

Bibliografie

1. Groggins, *Reactii fundamentale în sinteza organică.*
2. * * * C.A. 1952, 1583.
3. * * * Can. Research 23 B. 139, 1945.
4. * * * C.A., 1942, 427.
5. * * * C.A., 1947, 6198.
6. * * * *Ztschr. Angew. Chem.* 48, pag. 4300, 1935.
7. * * * C.A. 1942, 10479.
8. * * * C.A. 1949, 4292.
9. * * * C.A., 1941, 7420.
10. * * * C.A., 1942, 10479.
11. * * * *Ztschr. Angew. Chemie* 47, pag. 555, 1934.
12. C.A. 1952, 9599.
13. C.A., 1941, 2140.
14. C.A., 1952, 9559.
15. * * * Fiat 2—615—4.
16. * * * C.A. 1942, 2441.
17. * * * C.A., 361, ; C.A., 1947, 107 ; J. Chem Soc. 491—5, 1946.
18. * * * Chem Listy, 1946.
19. * * * C.A. 1947, 1372 ; *Ind. Eng. Chem.* 38, 1946.
20. * * * C.A., Pat. 18, 1947.
21. * * * *J. Am. Assoc.*, septembrie, 1950.

O NOUĂ METODĂ PENTRU DETERMINAREA SEMI-MICROGRAVIMETRICĂ A MERCURULUI

Prof. V. Armeanu și prof. D. Bardan

Metoda se bazează pe formarea combinației complexe : [Cu *m*-phen$_2$] [HgJ$_4$], utilizată într-o lucrare precedentă [1] pentru dozarea cuprului.

Pentru determinarea semi-microgravimetrică a mercurului, s-au folosit următoarele soluții :

1) *m*-fenilendiamină 2 % în apă (condițiile de conservare, filtrare etc. fiind aceleeași ca la determinarea cuprului) ;
2) sulfat de cupru 0,5 % în apă ;
3) acid sulfuric diluat : 2 ml acid concentrat la 100 ml apă ;
4) iodură de potasiu 10 % în apă ;
5) soluție de spălare, formată dintr-un amestec de 1 ml soluție de iodură de potasiu în 40 ml apă și 1 ml soluție [1] de *m*-fenilendiamină, preparată chiar în momentul întrebuințării.

Pregătirea reactivului. S-a cîntărit o cantitate de $CuSO_4 . 5H_2O$, socotită în exces, pentru formarea combinației complexe indicată anterior și s-a dizolvat în apă, astfel încît soluția să conțină aproximativ 5 mg Cu într-un ml. Peste soluția de sulfat de cupru, se adaugă, picătură cu picătură, soluția de *m*-fenilendiamină, pînă la precipitarea completă, agitînd continuu.

La adăugarea primelor picături de reactiv, soluția se colorează în galben-verzui, apoi în verde deschis, verde închis, pentru ca după precipitarea completă să devină neagră. Deci, terminarea precipitării este indicată și de culoare.

Astfel, s-a format combinația complexă :

[Cu *m*-phen$_2$]. $SO_4 . H_2O$.

Se acidulează cu H_2SO_4 diluat [3] pînă abia se dizolvă precipitatul format (soluția are *p*H $\simeq$ 2). Se va avea grijă ca soluția să nu fie mai acidă.

Modul de lucru. Soluția de clorură mercurică utilizată pentru dozări conține 0,3 g $HgCl_2$ în 250 ml soluție, adică în 25 ml soluție se găsesc 30 mg $HgCl_2$, la care corespund 22,16 mg Hg.

S-a lucrat cu cantităţi respective de 25, 20 şi 15 ml din această soluţie. Soluţia de $HgCl_2$ neutră se tratează, picătură cu picătură, cu soluţie de iodură de potasiu, pînă ce precipitatul format se redizolvă, avînd grijă să nu se adauge iodură de potasiu în exces. S-a format astfel combinaţia : $K_2[HgJ_4]$.

Peste soluţia de tetraiodomercuriat de potasiu, se toarnă, picătură cu picătură, soluţia de [Cu *m*-phen$_2$]·SO_4, preparată după cum s-a arătat mai sus, pînă la precipitarea completă agitînd continuu.

Se formează un precipitat cristalin, negru, de compoziţia : [Cu *m*-phen$_2$] [HgJ_4]. După agitare, se lasă timp de 15 minute în repaus, apoi se filtrează, se spală precipitatul de 3—4 ori cu cîte 2 ml din soluţia de spălare, de 3 ori cu cîte 2—3 ml apă rece, se usucă la 105—110°C şi apoi se cîntăreşte.

Greutatea moleculară a combinaţiei complexe fiind 988,14 factorul pentru determinarea mercurului este 0,20302 ; substanţa uscată conţine 20,30 % Hg.

Observaţie. Deşi prezenţa acetatului de sodiu favorizează formarea combinaţiei [Cu *m*-phen$_2$] $SO_4.H_2O$, în cazul de faţă nu este necesar să se adauge soluţie de acetat alcalin, deoarece se foloseşte soluţia de sulfat de cupru în exces.

Rezultatele obţinute sînt date în tabela 1.

Deoarece soluţiile de *m*-fenilendiamină sînt nestabile, după un anumit timp ele pot da produşi de oxidare şi de condensare, care impurifică precipitatul ; se recomandă ca atît la determinarea Hg, cît şi a Cu, precipitatul să nu stea prea mult timp în contact cu soluţia mumă ; de asemenea, se va evita un exces prea mare de reactiv.

Eroarea mijlocie a fiecărei determinări este de ± 0,62.

Eroarea probabilă a fiecărei determinări este de 0,41 mg Hg.

Eroarea mijlocie a mediei aritmetice este de ± 0,18 mg Hg.

Eroarea probabilă a mediei aritmetice este de ± 0,12 mg Hg.

Din rezultatele de mai sus, se constată că valoarea procentuală determinată este afectată de o eroare probabilă de ± 0,12 mg Hg/100 Hg.

S-a luat drept eroare individuală, după cum s-a arătat în lucrarea precedentă, valoarea erorii relative, deoarece fiecare determinare s-a făcut pe cantităţi variabile de substanţă cîntărită. Este necesar ca toate erorile să se raporteze la aceeaşi cantitate iniţială, de exemplu la 1 g de cupru sau la 100 g de cupru luat în analiză. Am ales pe cea din urmă, E_R fiind deja calculată.

Tabela 1

DOZAREA SEMI-MICROGRAVIMETRICĂ A MERCURULUI

Nr. probei	$HgCl_2$ g	$HgCl_2$ ml	Hg în probă calculat g	Precipitat cîntărit g	Hg găsit g	Diferenţa Δ mg	Eroarea absolută $E = \frac{100\,\Delta}{S}$ %	Eroarea relativă $E_R = \frac{100\,\Delta}{Hg}$ %
1	0,030	25	0,02216	0,1102	0,02237	+0,21	+0,70	+0,94
2	0,030	25	0,02216	0,1085	0,02203	−0,13	−0,43	−0,58
3	0,030	25	0,02216	0,1098	0,02229	+0,13	+0,43	+0,58
4	0,030	25	0,02216	0,1100	0,02233	+0,17	+0,56	+0,76
5	0,030	25	0,02216	0,1090	0,02213	−0,03	−0,10	−0,13
6	0,030	25	0,02216	0,1095	0,02223	+0,07	+0,23	+0,31
7	0,030	25	0,02216	0,1102	0,02237	+0,21	+0,70	+0,94
8	0,030	25	0,02216	0,1096	0,02225	+0,09	+0,30	+0,40
9	0,024	20	0,01773	0,0869	0,01765	−0,08	−0,33	−0,45
10	0,024	20	0,01773	0,0880	0,01786	+0,13	+0,54	+0,73
11	0,024	20	0,01773	0,0875	0,01776	+0,03	+0,12	+0,16
12	0,018	15	0,01316	0,0646	0,01311	−0,05	−0,27	−0,38

Concluzia ce se desprinde din lucrarea de faţă este următoarea : eroarea fiind mică, metoda poate fi recomandată pentru dozarea semi-microgravimetrică a mercurului.

Bibliografie

1. Armeanu V., Bardan D., *O nouă metodă pentru determinarea semi-microgravimetrică a cuprului.* Revista de Chimie, nr. 2, 1958, pag. 105.
2. Tarasievici N. T., *J. Analit. Himii*, nr. 4, pag. 108.
3. Feigl F. şi Fürth M., *Montsh.*, *48*, 1927, pag. 445.
4. Wagner R., *Disertaţie*, Würzburg, 1924 : Nasser B., *Disertaţie* Würzburg 1925, *Liebigs Ann. 444*, 1925, pag. 249.
5. Hieber W., Schliessmann C. şi Ries K. *Ztschr. J. anorg. allg. Chem.*, *180*, 1929, pag. 89—104.
6. Katakousinoos D., *Practika* (Acad. Athenon), *5*, 1930, pag. 105—110 şi C.A. *27*, 1933, pag. 3163.

Institutul Politehnic Bucureşti. Laboratorul de Chimie Generală.

Comunicată în sesiunea ştiinţifică din 27—28 iunie 1957.

DOZAREA PENICILINEI DIN SOLUŢII DILUATE PE CALE IODOMETRICĂ

Dr. ing. A. Miss şi chim. Iuliana Conu

DOZAREA penicilinei prin metoda iodometrică se aplică, în general, în cazul soluţiilor care conţin 800 — 1 000 U.I./ml [1], [3], [4], [5], [7], [8], dar poate fi folosită şi în cazul soluţiilor mai diluate (peste 150 U.I./ml) [2]. Literatura nu indică folosirea metodei iodometrice pentru analiza soluţiilor cu un conţinut mai mic de 150 U.I./ml.

Deoarece am avut de dozat soluţii cu concentraţii de 10—150 U.I./ml penicilină, am căutat să adaptăm metoda iodometrică pentru acest scop.

Partea experimentală

Pentru stabilirea condiţiilor de analiză a penicilinei în soluţii diluate, s-au efectuat următoarele lucrări :

1. *Stabilirea concentraţiei minime pînă la care este posibilă dozarea penicilinei prin metodele iodometrice clasice* [1], [3], [4], [5], [7], [8].

Pentru stabilirea concentraţiei minime la care penicilina se dozează fără erori, am procedat în felul următor :

La cîte 1 ml soluţie conţinînd circa 1 000 U. I. penicilină, s-au adăugat cantităţi crescînde de apă. Penicilina s-a dozat iodometric.

Pentru descompunerea penicilinei, am păstrat aceeaşi concentraţie de NaOH în soluţie (0,2 *n*). Rezultatele sînt indicate în tabela 1.

După cum se observă din tabela 1, concentraţia minimă pînă la care se poate aplica metoda iodometrică clasică este de 90 U.I./ml. Dozîndu-se soluţii cu conţinut de penicilină

Tabela 1

Penic. sol. 1 000 U.I./ml ml	H_2O ml	U.I./ml	NaOH	ml $Na_2S_2O_3$ 0,005 *n* consumați pentru proba oarbă	ml $Na_2S_2O_3$ 0,005 *n* consumați pentru proba	Iod consumat	Observ.
1	—	1 000	1 ml 1 *n*	9,20	6,55	2,65	
1	2	330	1 ml 1 *n*	9,20	6,55	2,65	
1	3	250	1 ml 1 *n*	9,20	6,55	2,65	
1	5	166	1 ml 1 *n*	9,20	6,56	2,64	
1	7	125	2 ml 1 *n*	9,20	6,55	2,65	
1	10	90	2 ml 1 *n*	9,20	6,53	2,67	
1	15	60	2 ml 1 *n*	9,05	6,55	2,50	viraj dificil
1	25	40	1 ml 5 *n*	9,07	6,57	2,5	viraj dificil
1	50	20	2 ml 5 *n*	9,00	6,55	2,45	viraj prost

mai mic, se obțin valori mai mici și virajul este greu de observat.

2. *Stabilirea condițiilor de analiză pentru concentrații mici de penicilină* (10—90 U.I./ml)

Rezultate mai mici pot fi obținute datorită :

a) reacției incomplete a penicilinei cu iodul în soluții diluate, sau

b) titrării iodului cu tiosulfat în soluții diluate.

Reacția de culoare iod-amidon depinde de concentrația iodurii din soluție [6]. Pentru a stabili influența concentrației de iodură de potasiu asupra titrării iodului în condiții de diluție și de *p*H cerute de dozarea iodometrică a penicilinei, s-a procedat în felul următor : 5 ml iod 0,01 *n* s-au adăugat, la 5 ml soluție tampon, acid acetic-acetat de sodiu *p*H 4,5 și cantități crescînde de apă, conform tabelei 2. De asemenea, s-au adăugat volumele de soluție KJ 10 %, indicate în tabela 2.

Tabela 2

Proba nr.	H_2O ml	KJ 10% ml	$Na_2S_2O_3$ 0,005 *n* ml	Observații
1	—	—	9,35	—
2	—	—	9,35	—
3	25	—	9,32	viraj neclar
4	25	—	9,3	viraj neclar
5	50	—	9,10	viraj neclar
6	50	—	9,10	viraj neclar
7	100	—	8,67	viraj neclar
8	100	—	8,72	viraj neclar
9	50	5	9,35	viraj clar
10	50	5	9,37	viraj clar
11	100	5	9,27	viraj clar
12	100	5	9,35	viraj clar

Tabela 3

Proba nr.	U.I./mg găsit prin dozare conform Farmacopeei	U.I./mg găsit prin dozare în soluții diluate	Eroare %
1	1 575	1 566	−0,4
2	1 524	1 575	+3,3
3	1 452	1 433	−1,3
4	1 569	1 518	−3,2
5	1 498	1 530	−2,03
6	1 571	1 590	−1,2
7	1 620	1 590	−1,2
8	1 533	1 560	+1,7

Se observă din tabela 2 că aceeași cantitate de iod se titrează cu mai puțin $Na_2S_2O_3$, pe măsură ce se diluează soluția, (probele 3—8) iar virajul este neclar. Adăugînd iodură de potasiu, se obțin rezultate bune.

Efectuînd analiza unor loturi de penicilină, am făcut dozări comparative conform Farmacopeei [8] și după adăugarea a 100 ml apă și 0,5 ml KJ. Soluțiile diluate conțin circa 10 U.I. penicilină/ml.

Rezultatele sînt rezumate în tabela 3.

După cum se observă din tabela 3, metoda poate fi aplicată pentru analiza soluțiilor de penicilină cu concentrația pînă la 10 U.I./ml, cu erori acceptabile.

Din cele arătate, rezultă următorul mod de lucru pentru dozarea soluțiilor diluate de penicilină.

Modul de lucru

Cîte un volum din soluția conținînd 1 000—2 000 U.I. penicilină (*N* ml) se pune în patru flacoane pentru indice de iod.

Proba A.

În două flacoane, se adaugă NaOH pînă la o concentrație de 0,2 *n*. Se lasă să stea 20—30 de minute. se adaugă două picături de fenolftaleină, se neutralizează cu H_2SO_4, se adaugă 5 ml soluție tampon acetat (*p*H = 4,5), iodură de potasiu 10 %, pînă la realizarea unei concentrații de 0,5 % și 5 ml iod 0,01 *n*. Se lasă să stea 20 de minute la întuneric și se titrează cu $Na_2S_2O_3$, 0,005 *n*, în prezența amidonului ca indicator (V_a ml).

Proba B.

În celelalte două flacoane, se adaugă KJ pînă la concentrația de 0,5 %, 5 ml soluție tampon *p*H = 4,5 și 5 ml iod de 0,01 *n*. Se lasă să stea 20 de minute și se titrează cu $Na_2S_2O_3$ 0,005 *n* (V_b ml.).

$$\text{Calcul} : \frac{(V_b - V_a) \cdot f \cdot 371}{N} = \text{U.I./ml}$$

Concluzii

În lucrarea prezentată, se arată că penicilina poate fi dozată în soluții diluate, începînd de la 10 U.I./ml, cu condiția respectării următoarelor condiții :

1) pentru descompunerea penicilinei, concentrația soluției în NaOH să fie de 0,2 *n* ;

2) pentru a obține valori corecte la titrarea iodului cu tiosulfat, se adaugă soluției 0,5 % KJ.

În aceste condiții, eroarea relativă nu trece de ± 3,3 %.

Bibliografie

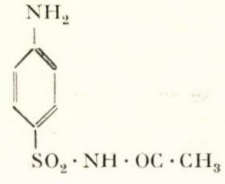
1. * * * *Farmacopeea Britanică* 1953.
2. Anna Beloff Chain și Filipo d'Accadia, *C.A.*, 1954, 1633 f. *Rend. i Super Sanita Rome* 16, 333,9, 1953.
3. * * * *Farmacopeea S.U.A.*, 1955.
4. * * * *Farmacopeea C.S.R.*, 1954.
5. * * * *Farmacopeea U.R.S.S.*, Ed. VIII.
6. Korenman, *Microanaliza chimică cantitativă.*
7. Oertenblad B., *Acta Chem. Scand*, v. IV, nr.3, 1950.
8. * * * *Farmacopeea daneză* (Adendum), 1952.

PREPARAREA SULFACETAMIDEI

Farm. O. Leoveanu, chim. C. Cristescu şi chim. M. Călărăşanu

Dintre sulfamidele sintetizate în primii ani de la descoperirea acţiunii lor terapeutice, face parte şi sulfacetamida. Ea a fost sintetizată de Dohrn şi Dietrich şi a fost introdusă în terapeutică în anul 1935, sub denumirea de „Albucid".

Din punct de vedere chimic, sulfacetamida este N_1-acetil-*p*.amino-benzen-sulfanilamidă :



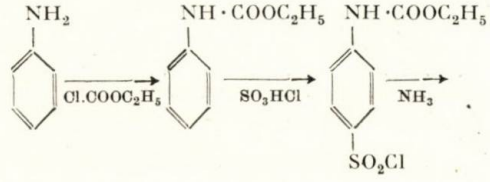
Sulfacetamida este o pulbere cristalină albă sau foarte slab gălbuie, fără miros şi fără gust, cu p.t. 181—182°C. Se dizolvă în acizi minerali diluaţi şi în soluţii de carbonaţi şi hidroxizi alcalini.

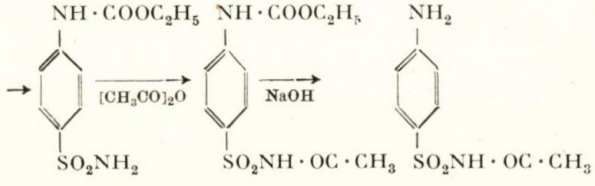
Sulfacetamida poate fi utilizată ca atare, atît extern în pulberi şi unguente, cît şi intern, în afecţiunile datorite cocilor, dar — în special — îşi găseşte utilizarea ca sulfamidă solubilă în oftalmologie, O.R.L. şi în conservarea sîngelui. Gruparea acetil, grefată pe funcţia sulfamidă, conferă întregii molecule un caracter acid. Din aceste motive, soluţiile apoase ale sării de sodiu au un *p*H apropiat de neutru, care creşte de la 7,5 la 9, cînd concentraţia variază de la 0,5—30 %, spre deosebire de sărurile de sodiu ale majorităţii sulfamidelor, ale căror soluţii apoase au, chiar în concentraţii de 1 %, un *p*H de 9 sau 10.

Cu timpul, sulfacetamida a pierdut din importanţa sa ca sulfamidă administrată per oral, cedînd locul altor sulfamide mai eficace. În ultimul timp însă, ea a reintrat în terapeutică, făcînd parte din amestecuri de sulfamide, denumite trisulfamide. Acestea au acţiunea sinergică, îndepărtînd fenomenele secundare neplăcute, ca de pildă blocarea rinichilor, iar solubilitatea mărită a amestecului de sulfamide duce la o absorbţie rapidă şi la realizarea unei concentraţii totale mai mari de sulfamide în organism.

Sinteza sulfacetamidei se poate realiza pe diverse căi, şi anume :

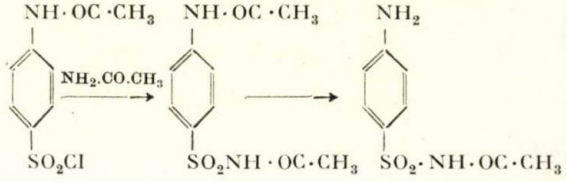
1. Pornind de la anilină. Gruparea amină se blochează cu clorocarbonat de etil, apoi se clorosulfonează, iar produsul clorosulfonat se amidează. Sulfamida obţinută cu gruparea amină blocată se acetilează cu anhidridă acetică. Sub acţiunea hidroxidului de sodiu, produsul obţinut duce la sulfacetamidă [1]. Reacţiile care au loc sînt următoarele :





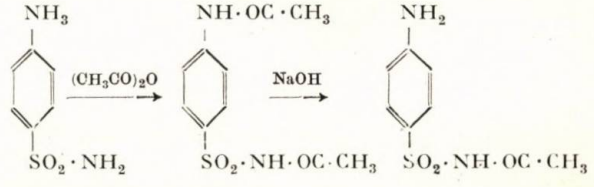
Această metodă nu a putut fi luată în considerare, deoarece clorocarbonatul de etil, pe lîngă faptul că are o toxicitate remarcabilă, este — pe deasupra — şi produs de import. Totodată, prepararea după această schemă este incomodă, comportînd prea multe faze.

2. Pornind de la para-acetilaminobenzensulfoclorură. Aceasta, tratată cu acetamidă, duce la *p*-acetilaminobenzensulfonacetamidă, de la care — prin saponificare selectivă — se obţine sulfacetamidă [2], conform reacţiei :



Nici această metodă nu a putut fi luată în considerare, din cauza faptului că utilizează acetamidă ca materie primă, iar randamentul la saponificare este mic.

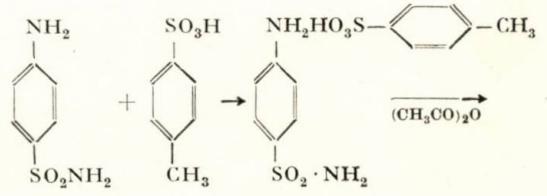
3. Pornind de la sulfanilamidă. Aceasta se acetilează cu anhidridă acetică, atît la gruparea amină, cît şi la gruparea sulfonamidă, iar produsul obţinut se saponifică cu hidroxid de sodiu obţinîndu-se sulfacetamida [3], prin următoarea reacţie :

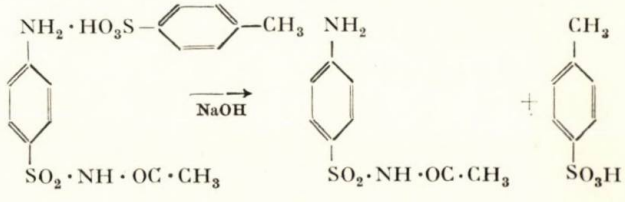


Această schemă de preparare formează obiectul majorităţii metodelor descrise în literatura de specialitate, care însă prezintă dezavantajul folosirii unor cantităţi foarte mari de anhidridă acetică, ceea ce face ca aceste metode să fie neeconomice pentru noi.

*

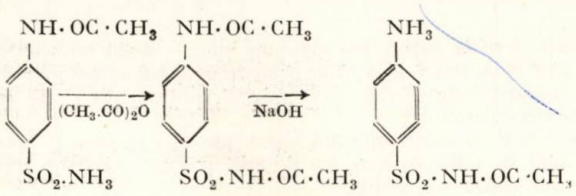
4. Blocarea funcţiei amină poate fi efectuată şi cu ajutorul acidului *p*-toluen sulfonic, iar compusul molecular format se acetilează cu anhidridă acetică. Produsul, astfel obţinut, este supus saponificării, obţinîndu-se sulfacetamida şi sarea de sodiu a acidului *p*-toluen sulfonic [4]. Schema de preparare este următoarea :





Nici această metodă nu a fost luată în considerare din cauza necesității pe care o implică de a prepara acid *p*-toluen sulfonic, greu de obținut în stare anhidră.

5. Pornind de la *p*-acetilaminobenzensulfonamidă. Aceasta se acetilează cu anhidridă acetică, iar produsul diacetilat format se saponifică, obținîndu-se sulfacetamida [5], conform următoarei reacții :



Această metodă a stat la baza procesului stabilit de către institut în 1953, după cum se va vedea mai departe.

Dintre metodele expuse anterior, în anul 1953, un colectiv format din: dr. I. Selmiciu, farm. O. Leoveanu și chim. M. Cîrjă, pentru faza de laborator și farm. D. Arizan și farm. M. Popescu, pentru faza pilot — a ales și a studiat metoda de preparare a sulfacetamidei, plecînd de la *p*-acetilaminobenzensulfonamidă. Aceasta se acetilează cu anhidridă acetică în cantitate aproape stoechiometrică, iar produsul diacetilat format se saponifică cu hidroxid de sodiu, obținîndu-se sulfacetamidă. Față de celelalte metode citate de către literatura de specialitate, această metodă prezenta avantajul utilizării unei cantități mici de anhidridă acetică, concomitent cu dezavantajul unui randament scăzut la saponificare (45—50 %).

De altfel, toate metodele, ce folosesc la obținerea sulfacetamidei hidroliza alcalină, duc la randamente mici, din cauza neselectivității acestei reacții. Se obține concomitent și sulfamidă, care trebuie apoi îndepărtată prin recristalizare.

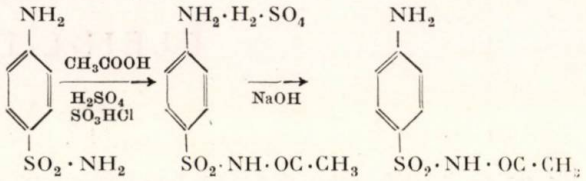
La aplicarea industrială a procedeului expus mai sus, făcîndu-se calculul tehnico-economic, s-a constatat că, din punct de vedere economic, metoda este — totuși — nerentabilă.

Consultînd literatura recentă, s-au găsit indicații care recomandă acetilarea sulfanilamidei cu acid acetic în prezență de acid clorosulfonic și în mediu de acid sulfuric concentrat [6].

Problema a fost reluată și, după studierea parametrilor reacției, s-a constatat că aceasta este posibilă în mediu perfect anhidru, fapt care împiedică desfacerea în grupe ionice a sulfatului de sulfamidă format.

Pentru aceasta, se utilizează un amestec de acid sulfuric concentrat și acid clorosulfonic, în raport molar de 1,5 la 2,2 moli, în care se dizolvă sulfanilmida. Reacția de dizolvare este însoțită de o mare degajare de căldură, obținîndu-se în final o soluție clară vîscoasă. Acidul acetic ce se introduce acum, sub acțiunea acidului clorosulfonic, este transformat în clorură de acetil, care acetilează sulfonamida cu degajare de acid clorhidric gazos.

După terminarea reacției, produsul se descompune pe gheață, unde are loc disocierea sulfatului de sulfacetamidă și se neutralizează cu hidroxid de sodiu pînă la *p*H 3,7—3,9, cînd precipită sulfacetamida. Aceasta se purifică, prin recristalizare din apă.



Reacția de acetilare are loc într-o singură fază, fără a trece prin produs diacetilat, iar randamentul în produs pur este de 72—74 %.

Din punct de vedere industrial, reacția este foarte ușor de condus și prezintă — față de celelalte metode — următoarele avantaje : materii prime indigene ieftine (sulfanilamidă, acid sulfuric, acid clorosulfonic, hidroxid de sodiu), aparatură simplă, număr de faze redus, consum specific mic și randament satisfăcător.

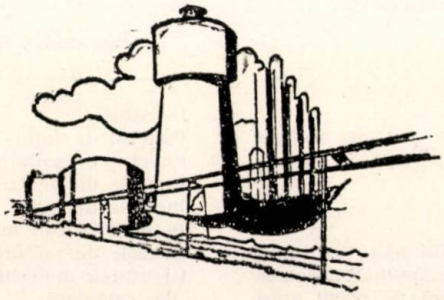
Înlocuirea anhidridei acetice cu acid acetic, cum și consumul specific redus de sulfanilamidă, față de metoda anterioară, au dus la scăderea sensibilă a prețului de cost, făcînd posibilă industrializarea produsului.

Partea experimentală

Într-un balon K.P.G. cu patru gîturi de 1,5 l, prevăzut cu agitator, termometru, gură de încărcare și gură de ieșire a gazelor, se încarcă 175 g de acid sulfuric concentrat, peste care se adaugă 270 g de acid clorosulfonic. Se adaugă apoi 172 g de sulfanilamidă sub agitare, menținînd temperatura la 45°C. După ce toată sulfamida a fost adăugată, se picură 120 g de acid acetic glacial. După terminarea reacției, se urcă temperatura și se menține timp de o oră între 50 și 60°C. Produsul se toarnă apoi pe gheață și se aduce cu hidroxid de sodiu la *p*H = 4. După recristalizare din apă, se obțin 155 — 160 g sulfacetamidă cu p.t. = 176—181°C și cu un conținut de 99 %. Randamentul este de 72—74 %.

Bibliografie

1. Lespagnol, *Pharmacie chimique*, ed. II, pag. 405.
2. Lebeau Courtois, *Traité de pharm. chimique*, pag. 2002, 1946.
3. Brevet Elvețian 213045 (C. 1941, II, 3122—23).
   Brevet Olandez 63307 (C. 1941, II, 1881)
   Brevet American 2411495 (C. 1947, 619)
   Brevet American 2456051 (C.A. *1949*, 3846d.), C.A. 1953, 1633 e.
   Brevet Australian 172050 (C.A., *1954*, 4003d.) C. 1955, 7025.
   Brevet Australian 172000 (C.A. *1955*, 7594f.).
4. Brevet Japonez 179891 (C.A. *1952*, 1589).
5. * * * *Science and culture*, *16*, 118, 1950, (C.A. *1951*, 4670).
   Brevet Japonez 180848 (C.A. *1952*, 7589c.)
   Brevet Japonez 178742 (C.A. *1952*, 530f.)
6. Brevet Japonez 829/1954 (C.A. *1955*, 11009g).



ULEIUL DE CRISALIDE

Ing. V. G. Săvescu

Uleiul de cristalidă, rămas în gogoaşă după filarea mătăsii, este singurul ulei de insectă care se exploatează în cantităţi mari, în special în Japonia şi în China, apoi în U.R.S.S. şi în alte ţări producătoare de mătase. Această problemă a preocupat pe numeroşi cercetători de diferite naţionalităţi, dar mai ales japonezi, chinezi, germani şi italieni [1—10].

Crisalidele scoase artificial din gogoşi, sau cele obţinute prin filare şi uscare, sînt compuse din următoarele grupe de substanţe :

1) materii grase ; 2) cheratine şi proteine ; 3) săruri, fosfaţi etc.

În uleiul de cristalidă obţinut prin extracţie intră următoarele substanţe :

A. *Gliceridele.* În uleiul de crisalidă, s-au găsit următoarele gliceride :

— dipalmitatul de gliceril 1,3 $(C_{15}H_{31}CO_2)_2C_3H_5OH$;

— dipalmitatul de gliceril 1,3 acetoil $(C_{37}H_7O_2)$;

— dipalmitatul de gliceril 1,3 benzoil 2 $(C_{41}H_{72}O_2)$;

— palmitodioleina, dioleo-linoleina, izolinoleo-dilinoleina, trioleina, trilinoleina şi palmitooleolinoleina.

B. *Acizii graşi liberi* s-au găsit în cantităţi mici, ceea ce se observă după indicele de aciditate, care este variabil, crescînd după vechimea gogoşilor sau a crisalidelor.

În ce priveşte categoriile de acizi, din totalul de 96 % acizi graşi, circa 24 % sînt acizi solizi şi circa 72% lichizi dintre care 30 % acid oleic, 49 % acid linolic şi 21 % acid linolenic). Acizii solizi sînt formaţi din 75 % acid palmitic şi 25 % acid stearic. Oxiacizii se găsesc în cantitate foarte mică.

C. *Nesaponificabilele.* Aceste substanţe s-au găsit în cantitate de 1,6 — 4,9 — 10 % şi sînt formate din :

a) sterine : colesterină, sitosterină $(C_{22}H_{50}O)$, fitosterină, bombicesterină $(C_{22}H_{43}OH \cdot H_2O)$, inagosterină şi ergosterină ;

b) hidrocarburi $C_{29}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$ şi $C_{28}H_{58}$.

Obţinerea uleiului din cristalidele nefilate

În primul rînd, am scos crisalidele din gogoşile uscate nefilate. Din 100 de gogoşi, rezultă 81,48 g crisalide uscate, care au fost supuse extracţiei cu eter etilic. Cantitatea de substanţe grase din gogoşile uscate la absolut, înseamnă 20,45 %. Acesta este uleiul I. S-au supus apoi extracţiei cu eter şi crisalidele uscate — întregi sau în pulbere — trimise de către întreprindere. Acestea, avînd un procent de 7,30 —22,24 %, au dat 18,25—28,46 %, deci — în medie — 23,28 % substanţă grasă, ceea ce, calculat la substanţa uscată la absolut, dă 23,46 — 32,39, sau în medie 28,10 % substanţă grasă. Acesta este uleiul II.

Ceea ce constituie o curiozitate este faptul că, din cristalidele din fabrică, se obţine mai multă substanţă grasă decît din cele scoase prin desfacerea gogoşilor cu briceagul. Probabil că, prin filare, se extrag anumite substanţe solubile în apă, în felul acesta, după uscare, concentraţia în grăsime mărindu-se sau poate că eterul extrage şi alte substanţe, aflate în crisalidele din fabrică, care nu sînt grăsimi, ci coloranţi etc.

Analiza uleiului I şi II

Rezultatele analizei sînt redate în tabela comparativă 1.

Analiza acizilor graşi este dată în tabela 2.

Atît uleiului, cît şi acizilor liberi, li se pot da aceleaşi utilizări ca şi produselor similare de natură vegetală.

Prepararea săpunului

S-a preparat, pe baza exclusivă a acestui ulei, un săpun de sodiu, cu o bună putere de spălare şi de spumare, ceea ce se explică, în parte, prin faptul că — afară de acizii graşi lichizi, care de obicei dau săpunuri bune — acest ulei conţine şi acizi graşi solizi, în a căror compoziţie intră acidul palmitic, în proporţie de 75 %, care — după cum se ştie — dă cele mai bune săpunuri.

S-a mai preparat apoi un săpun pastă, cu ajutorul hidroxidului de potasiu, care s-a dovedit a avea calităţile săpunurilor textile obişnuite.

Extracţia cu trieloretilenă

Întreprinderea avînd în plan amenajarea unei instalaţii pentru extragerea zilnică a unei cantităţi de 60 kg ulei de cristalidă, pentru proiectarea uscătoriei şi a instalaţiei de extracţie, s-au făcut toate încercările necesare de laborator.

A. *Uscătoria*

S-a stabilit că 1 kg de crisalidă udă naturală, ce are un volum de 1,3 l, trebuie să se usuce pînă la umiditatea remanentă de 30 %, în care caz obţinem 0,300 kg crisalidă uscată, iar 1 kg de crisalidă uscată are un volum de 4,700 l.

La fiecare kg de crisalidă udă, trebuie eliminată o cantitate de 0,700 kg apă.

Pentru 300 kg de crisalidă uscată, trebuie să se usuce 1 100 kg de crisalidă udă, cu un volum de 1,425 m^3.

Deci, uscătoarea trebuie să usuce zilnic 1 100 kg = 1,425 m^3 de crisalidă udă, din care să se îndepărteze 1 048 kg de apă.

B. *Instalaţia de extracţie*

Bazat pe faptul că, dintr-un kg de crisalidă uscată la aer cu 30 % umiditate, rezultă 0,200 kg ulei, înseamnă că o

Tabela 1

ANALIZA ULEIULUI I şi II

Datele obţinute la	Uleiul I din crisalide scoase în laborator	Uleiul II din crisalide rămase după filare
Densitate	0,9190	0,9270
Culoare	gălbuie deschisă	maro închisă
Miros	caracteristic	caracteristic foarte persistent
Consistenţă	lichid gros	apropiată de unt
Punctul de solidificare	9,2	9,6
Indicele de refracţie	1,4725	1,4748
Indicele de aciditate	10,6	56,4
Indicele de saponificare	191,3	192,7
Indicele Hebner	92,7	93,8
Indicele de acetil	18,6	19,9
Indicele de iod	121,5	126,8
Indicele de rodan	87,0	89,2
Indicele Reichford-Meisel	3,3	3,5
Indicele de hidrogenare	103,0	106,0

Tabela 2

Datele obţinute pentru	Acizi graşi din uleiul I	Acizi graşi din uleiul II
Densitate	0,8496	0,8520
Punctul de topire	31,62	35,4
Punctul de solidificare	29,7	33,2
Indicele de neutralizare	195	198
Indicele de iod	132	136
Indicele de iod intern	174	179
Indicele de polibromură	16	28
Greutatea moleculară medie calculată		

producție zilnică de 60 kg de ulei necesită 300 kg de crisalidă uscată la aer, cu un volum de 1,400 m³.

La cererea întreprinderii, s-au făcut extracțiile cu tricloretilenă la două temperaturi diferite, și anume la rece (20°C) și la cald (60°C).

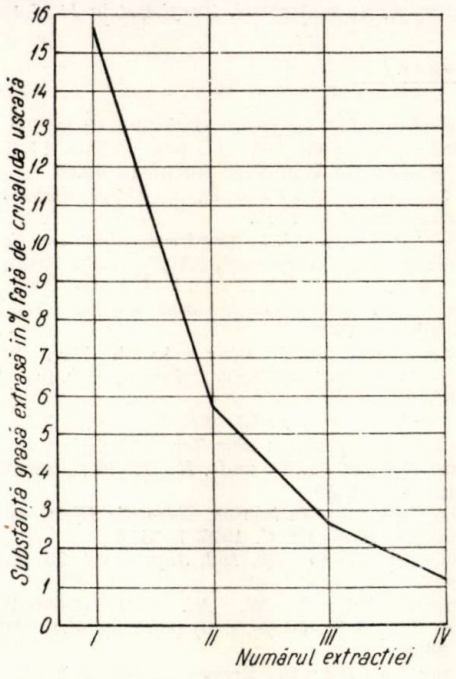


Fig. 1 Cantitatea de substanță grasă extrasă la rece (20°C)

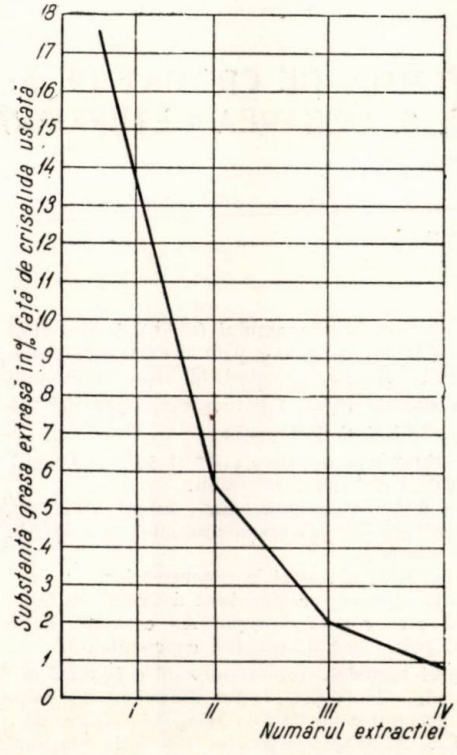


Fig. 2 Cantitatea de substanță grasă extrasă la cald (60°)

a) La extracția la 20°C, cantitățile de materiale folosite și rezultatele obținute sînt cele din tabela 3, reprezentate în graficul I.

b) La extracția la 60°C, cantitățile de materiale folosite și rezultatele obținute sînt cele din tabela 3, reprezentate în graficul II.

Rezultatele comparative ale extracției reci și calde sînt redate în graficul III.

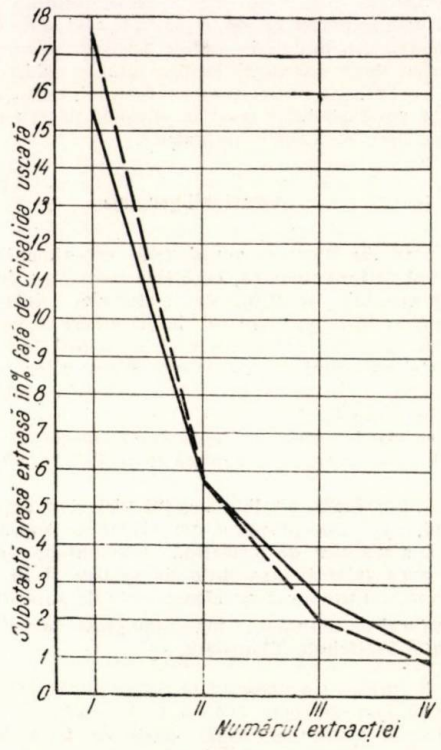


Fig. 3 Cantitatea de substanță grasă extrasă la rece și la cald

C. *Concluziile privind extracția cu tricloretilenă*

Pentru patru extracții, la 1 kg de crisalidă uscată (cu 30 % apă) se folosesc circa 10 l tricloretilenă și rezultă circa 9 l miscelă, care trebuie distilată, iar tricloretilena recuperată.

Cantitatea de circa 1 l tricloretilenă rămasă în crisalidă trebuie recuperată prin injectare cu vapori de apă.

La cald, se extrage mai multă substanță grasă decît la rece, și anume : dacă pentru patru, respectiv două extracții la cald considerăm valoarea de 100, atunci la rece, prin patru extracții obținem 95,44 % substanță grasă, iar prin două extracții obținem 91,23 % substanță grasă.

Tabela 3

EXTRACȚIA LA RECE

Extr. nr.	Cantitatea de crisalidă uscată luată pentru extracție kg	l	Cantitatea de tricloretilenă folosită l	Cantitatea de miscelă obținută din volumul solventului l	%	Cantitatea de tricloretilenă rămasă în crisalidă din volumul solventului l	%	Cantitatea de ulei obținută după fiecare extracție %	Observații
I	1	4,687	3,125	2,187	70	0,737	30	15,52	
II			2,156	2,281				5,61	
III			2,281	2,375				2,64	
IV			2,281	2,375				1,16	
Total			9,843	9,218				24,93	

EXTRACȚIA LA CALD

I	1	4,651	3,546	2,616	74	0,930	26	17,61	
II		2,238		2,180				5,55	
III		2,267		2,471				2,11	
IV		2,325		2,616				0,85	
Total		10,376		9,883				26,12	

Dacă lucrăm numai prin două extracţii şi dacă luăm ca bază (100) cantitatea extrasă la cald, respectiv la rece, prin, patru extracţii, atunci substanţa grasă obţinută prin două extracţii este în proporţie de 97,85 % la cald şi de 84,75 % la rece. Aşadar, din punct de vedere tehnic, este necesar să se facă numai două extracţii la rece sau la cald, prin care practic, se extrage majoritatea substanţei grase. Restul de substanţă grasă poate fi lăsat în crisalidă pentru a constitui principiul gras al hranei animalelor.

Concluzii generale

Prin prezenta lucrare, s-a dovedit experimental, pentru prima dată în ţara noastră, care este cantitatea de ulei conţinută în crisalide şi utilitatea acestui ulei. Dintr-o materie primă care se arunca, printr-o simplă uscare şi extracţie, se obţine un ulei care la noi în ţară nu a fost încă folosit şi care poate contribui la valorificarea resurselor interne ale întreprinderii. Cantitatea de ulei de crisalidă extras este de zeci de tone anual.

Pe baza acestor date, întreprinderea colectează crisalidele şi apoi le usucă spre a le supune extracţiei, într-o instalaţie specială.

În fine, s-a făcut analiza acestui ulei şi a acizilor graşi respectivi, apoi s-a preparat un săpun de sodiu pe baza excluzivă a uleiului de crisalidă. Săpunul de semitoaletă obţinut avea calităţi deosebite de spălare şi de spumare. După aceea, s-a preparat un săpun pastă de potasiu.

Laboratorul de tehnologia materiilor grase, laeuri şi vopsele Institutul Politehnic Timişoara.

Prezenta lucrare s-a executat în cadrul colaborării cu industria, la propunerea tov. Dodon Nicolae, inginer-şef la Filatura de mătase naturală Lugoj. Pe baza lucrării de laborator şi a lucrărilor din fabrică, executate în colaborare cu colectivul format din tov. ing. şef. Dodon Nicolae, ing. Conscinschi A. şi ing. Barnfeld S., această lucrare se realizează practic, în mare, ceea ce a avut ca urmare eliberarea de către minister a certificatului de inovator nr. 256/03/3 al Ministerului Industriei Uşoare, Direcţia Generală a Industriei Linii şi Mătăsii, înregistrat la 11.II.1953.

Bibliografie

1. Giurgea N., *Creşterea gîndacilor de mătase.* Enciclopedia Romîniei, Vol. III, pag. 534—514, Editura Enciclopedia Romîniei, Bucureşti 1939.
2. Kivăran-Răzvan E, *Creşterea viermilor de mătase,* Bucureşti 1935.
3. Simionescu A., *Creşterea viermilor de mătase,* Ediţia III-a, Bucureşti, „Universul", 1943.
4. Bock Fr. şi Pigorini L., *Die Seidenspinner, ihre Zoologie, Biologie und Zucht,* Berlin, Julius Springer, 1938.
5. Hermann L. şi Raemisch Er., *Technologie und Wirtschaft der Seide,* Berlin, Julius Springer, 1929.
6. Walter R. v. Greff. *Ein Beitrag zur Seidenbaufrage mit Untersuchungen über Zerreissfestigkeit sowie Untersuchung von Seide und Kunstseide,* Berlin, Julius Springer, 1929.
7. Jelakov J. *Masloboino Shirovoje Djelo,* nr. 10—11, pag. 35, 1926, Rf. C. 1927 I, 3155.
8. Kimura, *J. Soc. Ch. Ind. Japan,* vol. 30, pag. 223 B, 1927.
9. Kaschirkirch W. A., C.R. (Doklady) *Acad. Sci. U.R.S.S., 30* (N.S. 9) pag. 340—343, Rf.C. 1942 I 2891.
10. Olimpia Papp, Brevet italian 378 971/7.4.1938, Rf.C. 1942 II 2550.

DOZAREA VOLUMETRICĂ A CROMULUI SUB FORMĂ DE CROMAT DE ARGINT ÎN PREZENŢA FIERULUI ŞI A ALUMINIULUI ŞI DOZAREA ULTERIOARĂ A ACESTOR ELEMENTE

Jack Goldstein
Facultatea de Chimie Industrială — Iaşi

METODELE pentru determinarea cromului se pot împărţi în două grupe, şi anume :

1) dozarea cromului sub formă de anion, prin reacţii de oxido-reducere sau de precipitare ;

2) dozarea cromului gravimetric.

Din prima grupă fac parte :

— dozarea cromului sub formă de CrO_4^{2-} cu KJ în mediu acid şi retitrarea iodului pus în libertate cu o soluţie titrată de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$;

— dozarea cromului sub formă de $BaCrO_4$ şi $PbCrO_4$;

— dozarea cromului cu Fe^{2+} în exces şi retitrarea excesului cu MnO_4^{2-}.

Din grupa a doua fac parte :

— dozarea cromului sub formă de Cr_2O_3, prin precipitarea Cr^{3+} cu NH_4OH şi

— dozarea gravimetrică sub formă de $BaCrO_4$ şi $PbCrO_4$.

În metodele de oxido-reducere, dozarea se execută rapid, fiind însă împiedicată de prezenţa fierului.

În metodele gravimetrice, dozările sînt mai selective, dar laborioase şi de durată.

Metodele de separare a cromului de celelalte elemente sînt greoaie şi de lungă durată. Dintre acestea, se menţionează :

Separarea concomitentă a cromului (Cr^{3+}), a fierului (Fe^{3+}) şi a aluminiului (Al^{3+}) de ceilalţi cationi, prin precipitarea cu carbonat de bariu [1]. Metoda dă rezultate exacte, dar necesită un timp lung de lucru. Această separare trebuie urmată de separarea cromului (Cr^{3+}), de fier (Fe^{3+}) şi de aluminiu (Al^{3+}), ce se face prin următoarele două metode :

a) metoda clasică, constînd în trecerea cromului (Cr^{3+}) la anion cromic (CrO_4^{2-}) şi în precipitarea Fe^{3+} şi Al^{3+} cu hidroxizi alcalini şi de amoniu ;

b) menţinerea în soluţie a Fe^{3+} şi Al^{3+} sub formă de complecşi solubili şi dozarea cromului.

Aşadar, deficienţele metodelor existente sînt următoarele :

— dificultăţile de dozare a cromului în prezenţa elementelor ce-l însoţesc ;

— timpul lung necesitat la separarea lor.

Pentru înlăturarea acestor două deficienţe, a fost elaborată o metodă care constă în separarea cromului de fier şi de aluminiu, prin precipitarea lor concomitentă.

Principiul metodei. Această metodă se bazează pe formarea precipitatului de Ag_2CrO_4 (solubilitatea $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol.l^{-1}) în prezenţa precipitatelor de Fe $(OH)_3$, Al $(OH)_3$ şi pe retitrarea excesului de $AgNO_3$ cu o soluţie titrată de NH_4SCN.

Metoda de lucru Soluţia azotică, provenită de la oxidarea Cr^{3+} şi Fe^{2+} cu *p*H 1—2, se tratează cu 3—5 g azotat de sodiu, şi se încălzeşte pînă la fierbere ; se dă apoi flaconul la o parte şi se adaugă, în cantităţi mici, prin agitare, NaOH 1 %, pînă la *p*H 7—8. Se fierbe 5 minute şi se lasă să se răcească la temperatura camerei.

Soluţia astfel obţinută se tratează, prin agitare, cu un exces de $AgNO_3$, 0,2—0,5 *n*.

Precipitatul se filtrează printr-un filtru cantitativ (bandă albastră) într-un balon cotat, spălîndu-se bine cu soluție de $NaNO_3$ 2 % și, în final, cu apă distilată, pînă la eliminarea completă a ionului Ag^+.

Într-o cotă parte a filtratului, se dozează excesul de $AgNO_3$ cu o soluție titrată de NH_4SCN 0,1 *n*, în prezența alaunului feric drept indicator.

Toate operațiile se vor executa la temperatura camerei, deoarece solubilitatea $AgCrO_4$ crește mult cu temperatura.

Fierul și aluminiul se vor doza în soluția inițială, fără separarea anionului cromic.

Dozarea fierului. Fierul poate fi dozat gravimetric ca Fe_2O_3 [2], prin precipitarea cu KOH, filtrarea, dizolvarea precipitatului și reprecipitarea cu NH_4OH, cum și prin reacții de oxido-reducere [3].

Dozarea aluminiului. Aluminiul poate fi dozat gravimetric, fie alături de fier, prin precipitarea lor împreună ($Fe_2O_3+Al_2O_3$) cu NH_4OH [4], fie separat (Al_2O_3) după eliminarea fierului [10].

Tabela 1

SEPARAREA CrO_4^{2-} DE Fe^{3+}

Nr. crt.	g K_2CrO_4 în soluția de K_2CrO_4	g Fe în soluția de Fe $(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Cr_2O_3 găsit		Cr_2O_3 calc. %	Diferență %
			g	%		
1	2 ml = 0,01942	2 ml = 0,011170	0,007595	39,09	39,14	−0,03
2	5 ml = 0,04855	2 ml = 0,011170	0,01902	39,18		+0,04
3	10 ml = 0,09710	5 ml = 0,02792	0,03801	39,15		+0,01
4	20 ml = 0,1942	5 ml = 0,02792	0,07610	39,18		+0,04
5	25 ml = 0,024275	10 ml = 0,05585	0,09490	39,10		−0,04
6	50 ml = 0,4855	50 ml = 0,27920	0,18960	39,06		−0,08

1 ml K_2CrO_4 = 0,0097 10 g K_2CrO_4
1 ml Fe $(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ = 0,005585 g Fe

Tabela 2

SEPARAREA CrO_4^{2-} DE Al^{3+}

Nr. crt.	g K_2CrO_4 în soluția de K_2CrO_4	g Al în soluție de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Cr_2O_3 găsit		Cr_2O_3 calc. %	Diferență %
			g	%		
1	2 ml = 0,01942	2 ml = 0,010768	0,007604	39,16	39,14	+0,02
2	10 ml = 0,09710	2 ml = 0,010768	0,03793	39,07		−0,07
3	5 ml = 0,04855	5 ml = 0,02697	0,01896	39,06		−0,08
4	20 ml = 0,1942	20 ml = 0,10768	0,07610	39,18		+0,04
5	25 ml = 0,24275	10 ml = 0,05394	0,09489	39,09		−0,05
6	55 ml = 0,4855	10 ml = 0,05394	0,1902	39,18		+0,04

1 ml K_2CrO_4 = 0,009710 g K_2CrO_4
1 ml $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ = 0,005394 g Al

Tabela 3

SEPARAREA CrO_4^{2-} DE Fe^{3+} + Al^{3+}

Nr. crt.	g K_2CrO_4 în soluția de K_2CrO_4	g Fe în soluția de $Fe(NO_3)_3 9 \cdot H_2O$	g Al în soluția de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	CrO_3 găsit		CrO_3 calc.	Diferență %
				g	%		
1	200 = 0,01942	2 ml = 0,011170	2 ml = 0,010768	0,007597	39,11	39,14	−0,03
2	1 000 = 0,09710	2 ml = 0,011170	5 ml = 0,02097	0,03803	39,17		+0,03
3	500 = 0,04855	5 ml = 0,02792	10 ml = 0,05394	0,01896	39,06		−0,08
4	2 000 = 0,19420	10 ml = 0,05585	2 ml = 0,010768	0,0759	39,09		−0,05
5	5 000 = 0,4855	20 ml = 0,11170	20 ml = 0,10768	0,18970	39,08		−0,06
6	2 500 = 0,24275	5 ml = 0,02792	10 ml = 0,05394	0,09489	39,10		−0,04
7	200 = 0,01942	10 ml = 0,05585	20 ml = 0,10768	0,007606	39,17		+0,03

1 ml K_2CrO_4 = 0,009710 g K_2CrO_4
1 ml $Al_2(SO_4) \cdot 18\ H_2O$ = 0,005394 g Al
1 ml Fe $(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ = 0,005585 g Fe

Tabela 4

SEPARAREA CrO_4^{2-} DE FIER ȘI DE ALUMINIU

Nr. crt.	g K_2CrO_4 în soluția de K_2CrO_4	Soluția de Fe $(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ și soluția de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ g Fe. g Al	$Fe_2O_3+Al_2O_3$ calculat g	$Fe_2O_3+Al_2O_3$ găsit g	Diferență g	Cr_2O_3 g	Găsit %	Calculat %	Diferență %
1	2 ml = 0,01942	5 ml Fe $(NO_3)_3$ = 0,02792 5 ml $Al_2(SO_4)_3$ = 0,02697	0,09088	0,0911	+0,0002	0,007597	39,11	39,14	−0,03
2	5 ml = 0,04855	5 ml Fe $(NO_3)_3$ = 0,011170 2 ml $Al_2(SO_4)_3$ = 0,010768	0,03632	0,0360	−0,0003	0,1896	39,06		−0,08
3	10 ml = 0,0971	10 ml Fe $(NO_3)_3$ = 0,05585 5 ml $Al_2(SO_4)_3$ = 0,02697	0,13713	0,1373	+0,0002	0,03801	39,15		+0,01
4	20 ml = 0,19420	5 ml Fe $(NO_3)_3$ = 0,02792 10 ml $Al_2(SO_4)_3$ = 0,05394	0,13554	0,1351	−0,0004	0,0759	39,09		−0,05
6	50 ml = 0,4855	20 ml Fe $(NO_3)_3$ = 0,11170 20 ml $Al_2(SO_4)_3$ = 0,10768	0,36325	0,3635	+0,0003	0,1902	39,18		+0,04

El mai poate fi dozat şi volumetric în tartrat de aluminiu.

Calculul analizei. Formula de calcul a analizei cromului exprimat în % Cr_2O_3 este :

$$Cr_2O_3\ \% = \frac{\frac{Cr_2O_3}{4} \cdot 100}{a \cdot 1\,000}(n_1N_1 - n_2N_2),$$

în care :

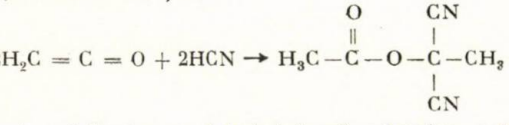
N_1 este normalitatea soluţiei de $AgNO_3$;
N_2 — normalitatea soluţiei de NH_4SCN ;
n_1 — ml soluţie de $AgNO_3$ de normalitate N_1 adăugaţi iniţial ;
n_2 — ml soluţie de NH_4SCN de normalitate N_2 folosiţi la retitrarea excesului de $AgNO_3$;
a — grame de substanţă luate în analiză.

Bibliografie

1. Fresenius R., *Traité d'analyse chimique quantitative*, Paris 1885.
2. Macarovici C., *Manual de chimie analitică cantitativă gravimetrică*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1956.
3. Liteanu C., *Manual de chimie analitică cantitativă volumetrică* Ed. Tehnică, Bucureşti, 1956.
4. Krasovski N., *Chimie analitică cantitativă*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1952.
5. Spacu G. şi Rădulescu E., *Studii şi cercetări de chimie*. Ed. Academiei, Tomul III, nr. 1—2, 1955, pag. 7.
6. Golgotiu T., *Chimia analitică cantitativă*, Lit. Pol. Iaşi, 1955.
7. Treadwell P., *Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie*, vol. I, II, Wien, Franz Deuticke, 1942.
8. Kolthoff I. M., *Obemnti analiz*, vol. I — II.
9. Cernătescu R., *Curs de chimie generală*, Ed. Pol. Iaşi
10. Alekseevici E., *Analiza cantitativă*, Ed. Tehnică, Bucureşti 1955.
11. * * *, *Reactivi şi produse chimice*, Ed. Tehnică 1956.
12. Laudolt-Börnstein, *Physikalische — Chemische Tabellen*, Berlin, 1912.
13. Neniţescu C. D., : *Manualul inginerului chimist*, vol. I, II, Ed. Tehnică, 1951.
14. Pascal P., *Traité de chimie minerale*, vol. 8, 10, Ed. Masson et Cie, Paris, 1951, 34.
15. * * *, I. G. Farben, F. P. 744.205, 1933, C.Z. II, 604, 1933.
16. Schering — Kahlbaum A. G. E. P. 397.505, 1933, C.Z. I, 129, 1934.
17. * * *, Rheinische Kampfer Fabrik : U.S.P., 1, 995.402, 1935, C.Z. I, 3910, 1936.
18. Baeyer A., A. 202, 68, (1880).
19. Molle L., *Ingenieur Chimiste*, 10, 193, (1926), C.Z. 21, 2470, (1927).

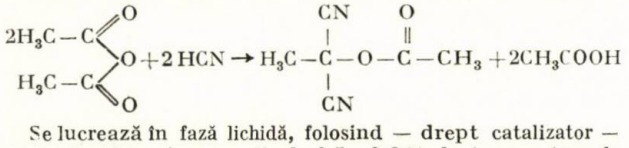
CIANURĂ DE VINILIDEN PENTRU FIBRE SINTETICE

Cianura de viniliden se întrebuinţează la obţinerea fibrelor sintetice de tip Darlan, fie singură, fie copolimerizată cu alţi compuşi monomeri. Există două metode practice de obţinere a cianurii de viniliden, şi anume : din 1-acetoxi-1-dicianetan, sau din malonitril. Mai simplă este prima metodă ; 1-acetoxi-1-dicianetanul se obţine din acid cianhidric şi cetenă, sau din anhidridă acetică. Cu cetona, reacţia are loc în fază gazoasă, la presiunea atmosferică, la temperatura de 300—400°C, conform reacţiei :



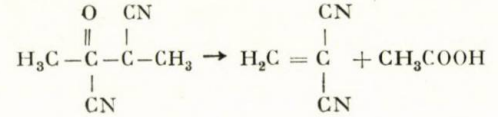
Drept catalizator se întrebuinţează alumina activată. Se lucrează cu un exces de cetenă, în absenţa completă a umidităţii.

Sinteza cu anhidrida acetică are loc conform reacţiei :



Se lucrează în fază lichidă, folosind — drept catalizator — amine terţiare, în proporţie de 0,5—0,8 %, la temperatura de 40—60°C şi la presiune atmosferică. Reacţia este exotermă şi căldura trebuie să fie eliminată.

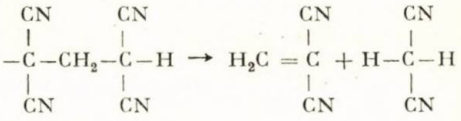
1-acetoxi-1-dicianetanul obţinut se transformă, prin piroliză în fază gazoasă, în cianură de vinilidenă, conform reacţiei următoare :



Acidul acetic, rezultat ca produs secundar, poate fi transformat din nou în cetenă, sau în anhidridă acetică şi reciclat.

Piroliza se execută după metoda Reuter, la presiune atmosferică şi la temperatura de 500—600°C. Pentru evitarea pierderilor de cianură de viniliden, produsul de reacţie trebuie să fie brusc răcit. Folosirea unui diluant este foarte importantă. Se întrebuinţează aproximativ 8—12 molecule de diluant pe o moleculă de diacil-cianură. Drept diluant, se întrebuinţează o hidrocarbură aromatică, ca, de exemplu, benzen sau xilen, care au şi un efect de stabilizare asupra cianurii de viniliden.

Prin cracarea termică a 1,1,3,3-tetracian-propanului se obţine, de asemenea, cianură de viniliden. Tetracian-propanul se sintetizează din două molecule de nitril malonic cu o moleculă de formaldehidă. Piroliza are loc conform reacţiei :



Nitrilul malonic format se reciclează la sinteza tetracian-propanului.

Clorura de viniliden este un compus care are o tendinţă foarte mare de polimerizare, din care motiv el trebuie să fie stabilizat. Drept inhibitor de polimerizare, se poate folosi benzen, însă numai în cazul cînd temperatura ambiantă nu depăşeşte 45°C şi folosind cantităţi mari de benzen (pînă la de şase ori greutatea cianurii de viniliden). Bioxidul de sulf este activ în concentraţie de 6 %, iar acidul picric şi pirogalolul în proporţie de 1 %.

The Industrial Chemist, nr. 7, 1957.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

SPUMĂ DE ALUMINIU S-a obținut un aluminiu celular avînd densitatea sub 1, care însă rezistă normal la încălzire și la coroziune și poate fi prelucrat mecanic. Pentru obținerea spumei de aluminiu, se suspendă hidrură de titan sau de zirconiu într-un amestec de aluminiu-magneziu, al cărui punct de topire este sub temperatura de descompunere a hidrurii respective. Această suspensie se introduce apoi în aluminiu topit, la o temperatură de peste 657°C. Hidrogenul pus în libertate, prin descompunerea hidrurii respective, umflă topitura, care apoi se răcește brusc.

Rezistența la presiune a aluminiului spumos este însă slabă.

05—1—038

O NOUĂ METODĂ PREPARATIVĂ PENTRU OBȚINEREA CLORURILOR VOLATILE Siliciul, ferosiliciul, titanul și borul cristalin nu reacționează la temperatura ordinară cu clor gazos, deoarece suprafețele formate la mărunțire se pasivează instantaneu, în contact cu oxigenul din aer. În cazul pulverizării substanțelor de mai sus într-o atmosferă de clor, se pot însă obține clorurile respective volatile, chiar la temperatura camerei. De exemplu, se introduce într-o moară „Vibratom", avînd o capacitate de 800 cm^3, 50 g siliciu tehnic în bucăți (cu un conținut de circa 98% Si) și bilele necesare pentru măcinare; apoi se introduce un curent de clor (circa 1 l/min). După eliminarea aerului, moara se pune în funcțiune. Reacția exotermă începe imediat și uneori masa de reacție se aprinde.

Clorura de siliciu care se formează este antrenată de curentul de clor și se condensează într-un recipient, răcit cu un amestec de gheață-sare. După un timp de reacție de două ore, condensatul a fost purificat, prin tratare cu mercur și prin distilare fracționată.

S-au obținut 284 g $SiCl_4$ pur (cu un randament de 96%) și 5,8 g Si_2Cl_6.

Efectul de clorurare în cursul măcinării a fost caracterizat de autori ca efect „mecano-chimic". Se crede că în cursul măcinării, prin ruperea rețelei spațiale a cristalelor de siliciu se eliberează valențe principale ale siliciului, care au un caracter de radical liber. Acești radicali reacționează apoi cu clorul gazos în stare născîndă.

05—1—039

O NOUĂ METODA DE OBȚINERE A TITANULUI Folosind un exces de aluminiu, bioxidul de titan poate fi redus la titan metalic. La încercări de laborator, s-a lucrat cu patru părți de aluminiu la o parte bioxid de titan și s-a obținut un aliaj din 30 de părți titan și 70 de părți aluminiu, rezultînd, drept produs secundar, alumina. În mod practic, s-a introdus un amestec pulverizat din aluminiu și bioxid de titan în aluminiu topit. Temperatura reacției este de circa 1 100°C. În faza următoare, la aliajul de aluminiu-titan, se adaugă fie magneziu metalic, fie un amestec din magneziu și zinc, fie, eventual, zinc. Aluminiul se dizolvă în magneziu rezultînd titan cu un conținut redus de magneziu, care se elimină prin distilare în vid, la 770 C. Într-o fază următoare, magneziul se separă apoi de aluminiu, tot prin distilare și apoi ambele metale pot fi recirculate.

Titanul rezultat conține 5—7% aluminiu, ceea ce nu poate fi considerat ca un dezavantaj, deoarece majoritatea aliajelor de titan conțin aluminiu. Conținutul în oxigen este de numai 0,03%, iar azotul și hidrogenul sînt prezenți în proporție de o parte/milion. Este important ca materiile prime să fie libere de metale grele. Drept bioxid de titan se întrebuințează un pigment cu puritatea de 99,9%.

Pe baza încercărilor de laborator, se crede că această metodă va putea fi folosită și la prepararea din oxizii respectivi a zirconiului, a cromului, a hafniului, a niobiului și a vanadiului.

05—1—040

PREPARAREA TETRACLORURII DE TITAN DIN SESCVIOXID DE TITAN Tetraclorura de titan a fost obținută prin clorurarea Ti_2O_3, în prezența cărbunelui, la temperatură mult mai joasă decît cea folosită la clorurarea bioxidului de titan. Un amestec intim din sescvioxid de titan și negru de fum în exces (față de raportul stoechiometric) se clorurează la temperatura de 300—500°C, obținîndu-se o tetraclorură de titan de o puritate suficientă pentru prepararea titanului metalic. Avantajul acestui procedeu constă în faptul că construcția și menținerea aparatajului sînt mult mai ușoare decît la obținerea de $TiCl_4$ din TiO_2 la 900—1 100°C.

05—1—041

FOLOSIREA TRICLORURII DE TITAN ANHIDRU Triclorura de titan anhidru este un agent de reducere foarte eficace, în special, pentru obținerea compușilor amino din compuși nitro. Randamentele sînt aproape cantitative și punctele de topire ale compușilor aminici corespund celor din literatură, fără recristalizare.

05—1—042

DESULFURAREA CONTINUĂ A FIERULUI BRUT S-a elaborat un nou procedeu de laborator pentru desulfurarea fierului brut. Fierului topit i se adaugă hidroxid de sodiu și se introduce concomitent oxigen, cu ajutorul căruia se realizează agitarea masei de reacție. Într-o singură fază de lucru poate fi eliminat 90% din sulful prezent. Fierul separat de zgură, care conține sulfura și cea mai mare parte a siliciului, poate fi supus unui nou tratament, rezultînd o desulfurare de 99%. Acest procedeu urmează a fi încercat într-o instalație pilot.

05—1—043

FABRICA DE ACID AZOTIC, PRODUCĂTOARE DE ENERGIE S-a construit o fabrică de acid azotic, care este acționată cu ajutorul energiei termice puse în libertate la arderea amoniacului. Toate generatoarele, schimbătoarele de căldură, calorizatoarele, turbinele cu abur și convertizoarele folosesc la maximum această energie proprie a fabricii. Capacitatea fabricii este de circa 250 t de acid azotic pe zi.

05—1—044

HÎRTIE DIN MICROFIBRE METALICE S-a creat recent un nou fel de hîrtie din fibre metalice foarte fine. Acest material poate fi fabricat, fie exclusiv din fibre metalice, folosind fibre din acelaşi metal sau dintr-un amestec de fibre din mai multe metale, fie dintr-un amestec de fibre metalice şi sticlă, celuloză, sau fibre sintetice.

Fabricaţia are loc într-o instalaţie obişnuită de hîrtie, cu anumite adaptări.

Pentru obţinerea hîrtiei metalice este, în general, nevoie de un liant. Prin folosirea diverselor combinaţii de fibre şi adaosuri, se pot varia proprietăţile hîrtiei după nevoie, ca de exemplu conductibilitatea termică şi electrică, rezistenţa la agenţi chimici, proprietăţile magnetice, rezistenţa la temperaturi ridicate etc.

Porozitatea acestei hîrtii este variabilă, în general, 35—90% din volumul total. În caz de nevoie, porii pot fi umpluţi cu răşini sintetice.

Se prevede folosirea hîrtiei metalice ca material filtrant în industria chimică sau în industria electrotehnică, pentru motoare, transformatoare şi încălzirea electrică a încăperilor.

05—1—045

SAFIR SINTETIC S-a obţinut safir sintetic incolor, cu ajutorul metodei hidrotermale, folosind oxid sau hidroxid de aluminiu într-o soluţie molară de carbonat de sodiu. Amestecul se inoculează cu corund. La o temperatură de 400°C şi la presiunea de circa 2 100 kg/cm², se obţine o creştere a cristalelor de circa 0,25 mm pe zi. Se crede că viteza de creştere poate fi încă mărită.

Avînd în vedere că safirul sintetic este transparent atît pentru raze infraroşii, cît şi pentru raze ultraviolete, el poate fi folosit pentru lentile optice, prisme etc.

05—1—046

CIANAMIDA DE CALCIU Cianamida de calciu brută, obţinută după metoda obişnuită, la 800—1 150°C şi la o presiune de sub 2 kg/cm², se supune unei azotări suplimentare la 700—1 300°C, la presiuni de 2—100 kg/cm². La această completare, se poate adăuga la masa de reacţie carbură de calciu, astfel încît proporţia între cianamida de calciu formată şi carbura de calciu adăugată să fie de 1—9 :1.

Procedînd astfel, se poate realiza o azotare completă, respectiv o utilizare aproape completă a carbidului introdus în reacţie. Timpul de reacţie se scurtează foarte mult. Se obţine o cianamidă de calciu cu un conţinut de 0,24% azot insolubil în apă, cu un randament total de 97,5—98,5%.

05—1—047

MATERIAL LUMINESCENT Sulfuri şi selenuri de zinc şi de cadmiu, utilizabile ca material luminescent se pot obţine după metoda de mai jos. De exemplu, 600 g acetat de zinc — $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ — se dizolvă în 8 l de alcool metilic redistilat şi se introduce o cantitate de hidrogen seleniat, suficientă pentru a precipita urmele de metale grele prezente. Apoi, soluţia se lasă peste noapte în repaus, după care se filtrează ; filtratul se încălzeşte la reflux şi se introduce un curent de H_2Se timp de patru ore. Precipitatul de ZnSe se filtrează, se spală cu metanol fierbinte şi se usucă în vid la 110°C.

În mod similar se poate prepara CdSe, CdS şi ZnS.

05—1—048

CLORURI METALICE Clorurile beriliului, ceriului, niobiului, toriului, titanului, uraniului şi zirconiului pot fi preparate prin tratarea oxizilor respectivi cu clor gazos, în prezenţa unor sulfuri metalice. De exemplu, la 25 de părţi dintr-un amestec de $BaCl_2$ şi KCl, cu p.t. 669°C, se adaugă 90 de părţi UO_2 şi 101,5 părţi BaS. Se topeşte şi se introduce în topitură încet, pînă la încetarea degajării de sulf. Uraniul metalic a fost obţinut din acest amestec de cloruri, după eliminarea clorului cu ajutorul argonului gazos, prin topire cu 13 părţi de magneziu metalic. Amestecul de reacţie a fost tratat cu apă, clorurile s-au dizolvat şi uraniul a fost obţinut sub formă de particule mici. În mod similar, s-a obţinut clorura de toriu, respectiv toriul metalic.

05—1—049

AZOTURA DE BOR Azotura de bor a devenit recent un produs industrial important. Ea este stabilă într-o atmosferă inertă sau reducătoare pînă la temperatura de 3 000°C, dar se disociază în vid la peste 2 000°C. Se oxidează la aer sau într-o atmosferă care conţine apă sau bioxid de carbon, la temperaturi înalte.

Din cauza rezistenţei mari termice, chimice şi electrice, azotura de bor a găsit un debuşeu important în diverse domenii ale tehnologiei temperaturii înalte. Azotura de bor presată la cald poate servi la formarea diverselor piese, ca — de exemplu — duze pentru rachete, creuzete pentru topirea metalelor şi a sărurilor, lagăre şi piese pentru lagăre, avînd proprietăţi lubrifiante similare sulfurii de molibden, piese pentru pompe utilizate la transportul metalelor topite, instrumente pentru manipularea sticlei topite etc.

Datorită proprietăţilor sale electrice, azotura de bor poate fi folosită în industria electrotehnică, la fabricarea izolatorilor, a tuburilor electronice etc.

$05—1—05_0$

UN NOU PRODUS PETROCHIMIC : APA OXIGENATĂ Asupra obţinerii apei oxigenate la oxidarea compuşilor aromatici, au apărut referate în această rubrică. În cele ce urmează, ne vom ocupa de obţinerea apei oxigenate prin oxidarea hidrocarburilor sau a alcoolilor alifatici, aşa cum se procedează în industria petrolieră, care a devenit un mare producător de perhidrol.

La arderea hidrocarburilor au loc reacţii înlănţuite, unde se formează, ca produs intermediar nestabil, apa oxigenată. În vederea producerii apei oxigenate din produsele de ardere, trebuie să fie găsite, pe de o parte, condiţiile optime pentru obţinerea unui randament cît mai mare şi, pe de altă parte, metodele cele mai eficace de îndepărtare din zona de reacţie a apei oxigenate formate, pentru a preîntîmpina descompunerea.

În cazul cînd se întrebuinţează ca materie primă hidrocarburi ,se lucrează cu compuşi saturaţi. Rezultatele cele mai bune se obţin prin folosirea propanului. Metanul şi etanul dau randamente mai mici, iar la hidrocarburile superioare se formează cantităţi mai mari de aldehide, a căror prezenţă îngreuiază recuperarea apei oxigenate.

Oxidarea propanului are loc la temperatura de circa 350°C, conform reacţiei :

$$C_3H_8 + O_2 \rightarrow C_3H_6 + H_2O_2.$$

Reacţia de formare este influenţată de proporţia dintre reactanţi, de prezenţa impurităţilor, de prezenţa unor diluanţi, de presiune, de temperatură, de timpul de contact (viteza spaţială), de suprafaţa de contact şi de răcirea produsului de reacţie.

Proporţia volumetrică între hidrocarbură şi oxigen este de cel puţin 4 :1 (ceea ce este peste limita explozivă), fiind optimă la raportul de 8—10 :1. Amestecul de gaze care intră în reactor nu trebuie să conţină praf şi hidrocarburi nesaturate (limita maximă admisă fiind 2%), care formează cu oxigenul produse oxigenate nedorite.

Prezenţa diluanţilor, ca de exemplu a azotului sau a vaporilor de apă, nu are un efect dăunător asupra reacţiei. Cantităţi mici de vapori de apă îmbunătăţesc randamentul în apă oxigenată. Prezenţa cantităţilor mari de diluanţi îngreuiază însă purificarea gazelor recirculate şi recuperarea apei oxigenate.

În general, se lucrează la presiunea atmosferică. În privinţa influenţei temperaturii trebuie remarcat faptul că la temperatură joasă predomină formarea formaldehidei ; apoi, paralel cu creşterea temperaturii, creşte randamentul în apă oxigenată şi apoi în cele din urmă din nou scade brusc la atingerea maximului. Gradul de conversie al oxigenului este de 60—90%. În vederea micşorării produselor secundare ce se formează la temperatură mai joasă, se recomandă preîncălzirea separată a componenţilor, înaintea introducerii lor în camera de reacţie.

Timpul de contact optim este, în cazul propanului, de 5 secunde, iar în cazul la *n*-butanului de 1—6 secunde. Suprafaţa camerei de reacţie are o influenţă importantă asupra mersului reacţiei. Metalele (fier, cupru, oţel inoxidabil) sînt mai puţin adecvate decît sticla pirex, emailul sau un material

ceramic neted. Se afirmă că un tratament prealabil al suprafeţelor de contact şi prezenţa umpluturii îmbunătăţesc randamentul în apă oxigenată.

Răcirea cu apă a amestecului de reacţie dă soluţii mai diluate, din care motiv este de preferat o răcire indirectă. Condensarea concomitentă a compuşilor organici este nedorită din cauza reacţiilor eventual explozive, ce pot avea loc cu apa oxigenată.

La oxidarea propanului se obţine un amestec de reacţie, care conţine 3—5% H_2O_2, 0,1—0,4% acizi organici $C_1 - C_3$, alcooli mai ales metanol 1 — 2%, aldehide $C_1 - C_3$ 1 — 4%, iar restul apă.

Oxidarea alcoolilor secundari, în vederea obţinerii apei oxigenate şi a cetonelor, poate fi mai uşor controlată. În cazul alcoolului izopropilic, reacţia este următoarea :

$$CH_3-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_3-CO-CH_3+H_2O_2.$$

La oxidarea alcoolilor primari, pe lîngă apă oxigenată, se obţin aldehide, randamentele fiind însă inferioare.

Oxidarea poate avea loc, fie în fază lichidă, fie în fază gazoasă. Se crede însă că numai oxidarea în fază lichidă serveşte actualmente la obţinerea industrială a apei oxigenate.

La oxidarea în stare lichidă i se adaugă alcoolului 0,5—1% H_2O_2, care serveşte ca iniţiator de reacţie. Prin acest adaos, se poate elimina intervalul lung de pornire a reacţiei. La oxidare, se întrebuinţează oxigen de 80—95%, la 90—140°C şi la presiuni de 14—21 kg/cm². Ca material de construcţie pentru vase de reacţie, se recomandă aluminiu, staniu, un material silicos, sau mase plastice. Se poate lucra atît continuu, cît şi discontinuu. Alcoolul de oxidat nu trebuie să conţină mai mult de 20% apă. Amestecul de reacţie, după distilarea acetonei şi a alcoolului izopropilic nereacţionat, conţine 6—10 % H_2O_2 şi pînă la 2% alcooli, pînă la 0,1% aldehide, 0,1—2% cetone, iar restul apă.

La oxidarea alcoolului izopropilic, randamentele sînt foarte bune : se obţine 93% acetonă după izopropanolul intrat în reacţie şi 90% H_2O_2 calculat la O_2 consumat.

La oxidarea în faza gazoasă, se lucrează cu proporţia de alcool : oxigen de 5—10 :1, la temperatura de 350—500°C.

Se discută concentrarea şi purificarea apei oxigenate.

05—1—051

Chimie Organică

PROCEDEU DE OXIDARE A NAFTALINEI ÎN VEDEREA OBŢINERII, 1,4-NAFTACHINONEI Pentru obţinerea unui produs cu un conţinut mare de 1,4-naftachinonă, se evaporă naftalina în vederea obţinerii amestecului aer-vapori de naftalină (concentraţie de naftalină de 0,5 — 2 moli %). Amestecul este trecut la 250—425°C printr-un strat de catalizator mobil în cădere, într-un timp de contact de 8 — 50 s.

Catalizatorul utilizat constă în silicagel şi V_2O_5, stabilizat cu sare alcalino-pămîntoasă.

05—2—028

ALCHILAREA NAFTALINEI Pentru obţinerea unei izopropilnaftaline cu un conţinut de cel puţin 75% β-izopropilnaftalină, din care — prin oxidare — să se obţină cel puţin 75% β-izopropilnaftalinhidroperoxid, se contactează 30 — 50 (mol) propilenă cu 100 naftalină, în prezenţa a 0,5 — 5 $AlCl_3$, la 55 — 150°C. Ca produse de diluare pentru naftalină, se utilizează hidrocarburi parafinice, ca hexan sau. heptan.

05—2 - 029

SULFONAREA CONTINUĂ A ALCOOLILOR GRAŞI ŞI NEUTRALIZAREA CONTINUĂ A PRODUSULUI DE SULFONARE 55 părţi alcool gras, cu o greutate molară medie de 204, 59,3 părţi H_2SO_4 monohidrat şi 63,5 părţi butan lichefiat sînt presate, pe oră, într-un amestecător. Cei trei componenţi ai amestecului intră în contact intim în spaţiul vasului. Butanul, care se evaporă datorită căldurii de reacţie şi care funcţionează ca agent de răcire, se evacuează printr-o conductă şi, după condensare, se reintroduce în circuit.

De la partea inferioară a vasului de sulfonare, se extrag 114,8 alcooli graşi sulfonaţi pe oră, care sînt neutralizaţi în acelaşi fel cu NaOH de 32,5%, în prezenţa a 105 părţi pentan.

05 - 2—030

SULFOXIDAREA HIDROCARBURILOR Sulfoxidarea hidrocarburilor, în special a celor cu peste 9 atomi de carbon, obţinute prin hidrogenarea la presiune înaltă, cu SO_2 şi O_2, cu utilizarea Cl_2 suplimentar, este caracterizată prin faptul că se folosesc, ca activatori, esteri ai acizilor carboxilici cu catenă dreaptă sau ramificată (acetat de butil, ester etilic al acidului lauric). Aceşti esteri sînt iradiaţi cu raze ultraviolete şi, înainte de introducerea în amestecul de reacţie, li se adaugă clor.

35 g fracţiune cu limitele de distilare între 170 şi 300°C de la sinteza Fischer-Tropsch + 0,9 g acetat de butil se tratează la întuneric timp de şase ore într-o aparatură, la temperatura de 45°C, cu 4 l/h SO_2, $2O_2$ şi 0,4 Cl_2. Stratul inferior, brun, constă în acizi sulfonici. Fracţiunea de hidrocarburi utilizată poate fi eliberată în prealabil de olefine, prin tratare cu H_2SO_4.

(5—2—031

FABRICAREA CONTINUĂ A DERIVAŢILOR CLOROBROMURAŢI AI METANULUI Se trece Br_2 şi CH_3Cl (eventual CH_2BrCl sau $CHBr_2Cl$) într-un raport de substanţă organică faţă de Br_2 de 1 :0,05 la 1 :5, la o temperatură între 250°C şi temperatura de descompunere a clor-brom-metanului, respectiv într-un pat cu substanţe de contact solide, fin pulverizate, ca nisip, cu o viteză care să asigure un timp de contact de 1—66 s. Substanţele de contact sînt ţinute în timpul reacţiei într-o mişcare turbulentă.

Din gazele reacţionate se separă mai întîi CH_3Cl nereacţionat şi se reintroduce în circuit, apoi se condensează produsul clorobromurat.

05—2 - 032

UTILIZAREA ACIZILOR SULFONICI DIN PETROL LA FABRICAREA SĂPUNURILOR Acizii sulfonici din petrol s-au neutralizat cu NaOH de 40%, apoi s-au albit prin prelucrare cu pămînt decolorant sau prin extracţie.

Produsul purificat obţinut, denumit ,,Asolat B", conţine 71,3% substanţă activă (sulfonat de Na), 20,8% apă, 3,8% nesaponificabil şi 3,7% Na_2SO_4.

Acest ,,Asolat" s-a utilizat la fabricarea săpunurilor înlocuind 20% din uleiul vegetal utilizat. Săpunul obţinut conţine 43% acizi graşi şi 15,5% sulfonat de Na. Proprietăţile tensioactive ale săpunului obţinut erau satisfăcătoare.

05—2—033

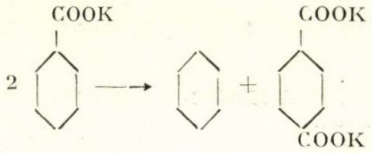
NOUĂ METODĂ DE OBŢINERE A ACIDULUI TEREFTALIC Acidul tereftalic, care este o materie primă foarte importantă pentru obţinerea fibrelor sintetice, se obţine în mod obişnuit din *p*-xilen, prin oxidare. Avînd în vedere însă că *p*-xilenul de orice proveniență se află totdeauna în amestec cu orto- şi metaxileni, acest amestec trebuie să fie separat, ceea ce este dificil din punct de vedere tehnic.

Cercetările recente au arătat că sărurile dipotasice ale acizilor ftalic şi izoftalic pot fi izomerizate în acid tereftalic, cu randamente foarte bune. La încălzirea acestor săruri la 400 — 420°C într-o atmosferă inertă, la o presiune de circa 10 at, timp de o oră, se obţin randamente de 75% în acid tereftalic. Dacă se întrebuinţează, drept catalizator, compuşi de zinc sau de cadmiu, randamentul poate fi mărit pînă la 95%.

Faptul că atît acidul ftalic, cît şi cel izoftalic, pot fi transformaţi în acid tereftalic este foarte important, fiindcă astfel se poate întrebuinţa la fabricarea acidului tereftalic un amestec de xileni izomeri, fără nici o separare.

Într-o altă serie de încercări, s-a putut dovedi că şi acidul benzoic poate fi transformat, prin intermediul sării de potasiu,

în acid tereftalic. Această reacție de disproporționare are loc prin formare de benzen :



05—2—034

METODA DE EXTRACȚIE CU PIROCATECHINE ȘI REZORCINE La distilarea uscată a cărbunelui și la sinteza Fischer-Tropsch, se formează,—pe lîngă hidrocarburi, fenoli etc. — și compuși oxigenați, ca alcoli, cetone, esteri etc., a căror recuperare este interesantă.

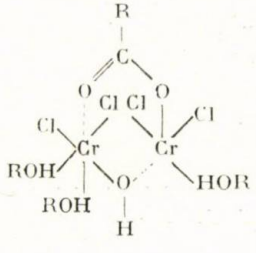
Actualmente, există mai multe metode de extracție pentru obținerea acestor produși, care lucrează cu diverși solvenți sau soluții de săruri organice și anorganice. În cadrul prezentei lucrări, a fost studiată extracția compușilor oxigenați cu ajutorul pirocatechinei, al rezorcinei și al derivaților homologi alchilați ai acestora, care se obțin din gudronul de la Brüx (Cehoslovacia), prin extracții, după metoda „fenosolvan". O fracțiune bogată astfel obținută, denumită „difen", poate fi folosită ca atare.

Încercările de laborator au arătat că, cu ajutorul acestor fenoli bivalenți, se pot extrage alcooli, cetone și esteri, cu un randament de peste 90% din amestecul acestora cu hidrocarburi.

De asemenea, s-a dovedit că atît uleiurile acide, cît și bazele piridinice, pot fi extrase cu fenoli bivalenți, în special cu pirocatechine.

05 - 2—035

COMPUȘII COMPLECȘI ORGANICI AI CROMULUI S-a pus la punct fabricarea unui nou tip de compuși de crom, avînd formula generală $(ROOC)Cr_2 . (OH)Cl_4$. Aceștia se pot obține prin reducerea unui compus de crom hexavalent, în prezența acidului clorhidric și a acidului organic respectiv, într-un solvent organic, ca de exemplu alcool izopopilic. Drept compus de crom, se poate folosi acid cromic sau clorură de cromil. Structura probabilă a acestor compuși este următoarea :



ROH înseamnă molecula solventului. Complecșii de stearat și de metacrilat sînt cunoscuți sub denumirea de Quilon, respectiv Volan. Aceștia au proprietatea neobișnuită că partea crom-oxigen a moleculei se adsoarbe pe suprafețe electronegative, ca de exemplu, sticlă, fibre și anumiți compuși macromoleculari, pe cînd partea organică a moleculei se orientează spre afară. Prin aceasta, suprafața devine hidrofobă.

Recent, au fost obținuți compuși complecși noi, folosind drept compuși organici următorii acizi : miristic, glicolic, tioglicolic, aminoacetic, tricloracetic, cianacetic, gluconic, *p*-amino-benzoic, *p*-nitrobenzoic, *p*-rezorcilic, sorbic și tanic. Prin folosirea acestor acizi, s-au obținut efecte noi și interesante, ca de exemplu absorbția în ultraviolet, proprietăți antistatice etc.

05—2 036

PROCEDEU PENTRU FABRICAREA SIMULTANĂ A TETRACLORURII DE CARBON ȘI A PERCLORETILENEI DIN ACETILENĂ Reacția acetilenei cu clorul este foarte violentă, chiar în prezența diluanților, iar amestecul de reacție rezultat are o compoziție inconstantă.

În prezenta lucrare se descrie o nouă metodă de clorurare a acetilenei, folosind ca agent de clorurare hexacloretanul.

Procedeul constă în trei faze, și anume : întîi se prepară din percloretilenă, prin cloroliză parțială, tetraclorură de carbon :

$$C_2Cl_4 + 2Cl_2 \rightleftharpoons 2\,CCl_4$$

apoi excesul de clor se combină, în a doua fază, cu percloretilenă, formîndu-se hexaclor-etan :

$$C_2Cl_4 + Cl_2 \rightarrow C_2Cl_6$$

și, în cele din urmă, faza treia, acetilena introdusă în reacție se transformă în percloretilenă, prin degajare de acid clorhidric :

$$2\,C_2Cl_6 + C_2H_2 \rightarrow 4\,C_2Cl_4 + 2\,HCl$$

În faza a doua se întrebuințează drept catalizator clorură cuprică pe un suport de cărbune activat.

Se descrie amănunțit instalația pilot, termodinamica și cinetica reacției, cum și tehnologia de fabricație.

05—2—037

VALORIFICAREA IZOMERILOR DE HEXACLORCICLOHEXAN INACTIV Se discută metodele actuale de valorificare a izomerilor de hexaclorciclohexan, care nu pot fi folosiți ca insecticide din cauza inactivității. Prin dehidroclorurarea reziduurilor de hexaclorciclohexan, se obține ușor 1,2,4-triclor-benzen, care poate fi transformat mai departe în tetra- și hexaclor-benzen. Prin saponificare, se formează policlor-fenoli, care pot fi folosiți ca fungicide și agenți de conservare a lemnului și ca produse intermediare pentru alte sinteze.

Dintre derivații sulfurați rezultați la prelucrarea reziduurilor de hexaclorciclohexan, trebuie menționate disulfura de bis-(2,4,5-triclorfenil) și pentaclortiofenolul, care pot fi folosite la regenerarea și la plastificarea cauciucului natural și sintetic.

Prin nitrarea policlorbenzenilor, se formează policlornitrobenzeni, care servesc, de asemenea, ca fungicide.

Prin clorurarea policlorfenolilor în anumite condiții, se formează policlorciclohexenone și policlorciclohexadienone, care au proprietăți insecticide și fungicide.

O altă posibilitate de valorificare a reziduurilor de hexaclorciclohexan constă în prelucrarea lor la tetraclor-*p*-benzochinonă (cloranil, prin clorurarea oxidativă a policlorfenolilor.

05—2— 38

Chimie Analitică

DETERMINAREA TITRIMETRICĂ A ACIDULUI SULFAMIC Cantități mici de acid sulfamic sau de acid azotos pot fi determinate în prezența acidului azotic. Acidul sulfamic se transformă în prezența azotitului de sodiu în bisulfat de sodiu, excesul de azotit se oxidează cu o sare de ceriu tetravalent, iar excesul de ceriu se retitrează cu sulfat feroamoniacal, conform reacțiilor :

$$NH_2SO_3H + NaNO_2 \rightarrow NaHSO_4 + N_2 + H_2O\,;$$

$$2\,Ce^{4+} + NO_2^- \rightarrow NO_3^- + 2\,Ce^{3+}\,;$$

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}.$$

Această metodă poate servi la determinarea cantitativă atît a acidului sulfamic, cît și a acidului azotic.

05=3—020

DETERMINAREA-α-EPOXIZILOR CARE CONȚIN UN ATOM DE CARBON TERȚIAR Compușii α-epoxilici, care conțin un atom de carbon terțiar, nu pot fi determinați pe cale uzuală. Pentru a putea determina cantitativ compuși ca : oxid de α-pinen, oxid de camfen, oxid de 1,2-izobutilenă și oxid de α-metilstiren, s-a elaborat o nouă metodă. α-Epoxidul se transformă, prin izomerizare catalitică cu bromură de zinc în soluție benzenică, în aldehida corespunzătoare, iar aldehida rezultată se determină gravimetric, ca 2,4-dinitrofenil-hidrazona.

05 3—021

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A FLUORULUI ÎN COMPUȘI ANORGANICI ȘI ORGANICI Metodele actuale de determinare a fluorului nu pot fi aplicate în cazul cînd compusul organic conține concomitent azot. Se propune analiza acestor compuși prin combustie la 1 100 — 1 200°C, într-un tub de cuarț umplut cu cioburi de cuarț și plasă de platină și prin hidroliza tetrafluorurii de siliciu rezultate într-o soluție tampon de borax și acid boric. Siliciul, echivalent fluorului, se determină spectrofotometric cu albastru de molibden, prin acid silicomolibdic. Rezultate precise au fost obținute prin utilizarea spectrofotometriei diferențiale. Această metodă a fost întrebuințată la analiza compușilor fluoro-organici conținînd carbon, hidrogen, fluor, oxigen, azot, brom, sulf și clor.

Pe baza lucrărilor executate, s-a elaborat — de asemenea — o metodă spectrofotometrică pentru determinarea fluorurilor anorganice, în cantități de 5 — 40 mg, cu o exactitate de 2%.

05—3 022

DETERMINAREA URMELOR DE LINDAN ÎN AER PRIN SPECTROFOTOMETRIE ÎN ULTRAVIOLET Urmele de lindan în aer pot fi determinate prin colectare, folosindu-se un sistem de aspirație printr-un tub umplut cu vată de sticlă sau cu alumină granulată. Cantitatea de lindan absorbită a fost desorbită cu ajutorul izo-octanului fierbinte și, după evaporarea soluției la un volum mic, aceasta a fost introdusă într-o celulă de infraroșu.

Lindanul are trei maxime în infraroșu, la 845, 698 și 685 cm^{-1}, dintre care cea la 685 cm^{-1} se întrebuințează la determinarea cantitativă.

S-au putut determina cantitativ concentrații de 0,035 — 3,5 γ lindan într-un litru de aer.

05—3—023

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A CORTIZONEI, A HIDROCORTIZONEI ȘI A COMPUȘILOR STEROIZI SIMILARI Cortizona, hidrocortizona și compușii similari formează un compus colorat cu 2,6-diterțiarbutil-*p*-cresol în soluție alcalină. Cortizona formează o coloratie brun-galbenă, cu un maxim de absorbție la 471 mμ, iar hidrocortizona o coloratie albastră, care absoarbe la 625 mμ, .

S-au obținut rezultate analitice reproductibile, printr-un control strict al condițiilor de reacție.Această metodă poate fi aplicată la analiza diverselor medicamente care conțin acești compuși steroizi, ca : tablete, alifii etc., însă — în anumite cazuri — este necesară extracția lor cu ajutorul cloroformului.

05—3—024

DETERMINAREA ALDEHIDELOR ALIFATICE SUPERIOARE ÎN PREZENȚA CETONELOR ȘI A ACIZILOR GRAȘI Determinarea aldehidelor alifatice superioare în prezența acizilor grași și a cetonelor poate fi ușor realizată prin faptul că aldehidele pot fi ușor transformate în acizi grași, prin oxidare cu un amestec de apă oxigenată 3% și o soluție de hidroxid de sodiu. Prin consumul de hidroxid de sodiu, se poate calcula cantitatea de acid gras format, respectiv aldehida prezentă în amestec. Acidul gras, care a fost prezent inițial în proba de analizat, se determină într-o probă separată.

Reacția de oxidare are loc în felul următor :

$$RCHO + H_2O_2 + NaOH \rightarrow RCOONa + 2H_2O.$$

Oxidarea cu apă oxigenată se execută pe baie de apă.

La retitrarea excesului de hidroxid de sodiu, se întrebuințează ca indicator fenolftaleina. La oxidarea aldehidelor superioare de dodecanol, se folosește apă oxigenată de 5%. Împotriva spumării amestecului, se întrebuințează un antispumant.

05 - 3—025

DETERMINAREA FLUOROFOTOMETRICĂ A AUREOMICINEI (CLORTETRACICLINEI) Prin degradarea alcalină a aureomicinei la *p*H = 7,5, se formează izo-clortetraciclină, care poate fi determinată în lichidele fermentate pe baza fluorescenței. Au fost studiate efectul schimbării *p*H-ului, al solvenților organici, condițiile de păstrare a mostrelor fluorescente, obținerea mostrelor standard și precizia analizei fluorometrice.

S-a stabilit că analiza poate fi executată cu o precizie de ± 2,2%.

05—3—026

Agrochimie

TRATAREA MINEREURILOR FOSFATICE CU ACID AZOTIC Prin tratarea minereurilor fosfatice (în special a concentratelor din Kola) cu acid azotic 50%, se formează o soluție care conține acid fosforic și azotat de calciu, conform reacției ;

$$Ca_5(PO_4)_3F + 10\ HNO_3 = 3\ H_3PO_4 + 5\ Ca(NO_3)_2 + HF.$$

Acidul fluorhidric, care se eliberează, formează cu bioxidul de siliciu prezent în minereu, acid silicofluoric.

Este important ca întregul conținut în CaO să se precipite în cursul fabricației, cu acidul fosforic, sub formă de $CaHPO_4$. Aceasta se realizează prin ajustarea proporției moleculare între CaO și P_2O_5 prin cristalizarea parțială a azotatului de calciu la *p*H = 2,0. Reacția care are loc este următoarea :

$$3\ H_3PO_4 + 5\ Ca(NO_3)_2 + 8\ H_2O = 3\ H_3PO_4 + 3\ Ca(NO_3)_2 + 2\ Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O.$$

După filtrarea cristalelor, fluorul se precipită cu un randament de circa 80%, sub formă de silicofluorură de sodiu, cu ajutorul azotatului de sodiu :

$$H_2SiF_6 + NaHO_3 = Na_2SiF_6 + 2\ HNO_3.$$

La neutralizarea cu amoniac gazos, acidul fosforic se precipită sub forma de fosfat dicalcic și se formează în soluție, în loc de azotat de calciu, azotat de amoniu, conform reacției :

$$3\ H_3PO_4 + 3\ Ca(NO_3)_2 + 6\ NH_3 = 3\ CaHPO_4 + 6\ NH_4NO_3.$$

Rezultă o pastă care se dehidratează prin evaporare, iar topitura rezultată se pulverizează în atomizor.

Se obține un îngrășămînt, cu un conținut de 20%N și 20% P_2O_5 ; 95% din P_2O_5 este solubil în citrat. Acest îngrășămînt este superior azotatului de calciu-amoniu, datorită atît conținutului dublu în substanțe active, cît și proprietăților fizice mai avantajoase.

Metoda descrisă a fost încercată cu succes, în Ungaria, într-o instalație pilot cu o capacitate de 2 t/zi.

05—7—010

INSECTICID NOU PE BAZĂ DE CARBAMAT A fost sintetizat un nou insecticid eficace contra 35 de insecte diferite. Acesta este, din punct de vedere chimic, 1-naftil-*N*-metil-carbamat, denumit sevin.

Sevinul poate fi întrebuințat împotriva dăunătorilor bumbacului, ai tutunului, ai porumbului, ai roșiilor, ai fructelor citrice etc. El este unul dintre puținele insecticide care nu conțin nici clor, nici fosfor. Nu dăunează plantelor în dozele prescrise și este compatibil cu alte insecticide. Ca și ceilalți carbamați, sevinul atacă sistemul enzimatic de colesterinază

în insecte. Acest produs, foarte toxic pentru insecte, are o toxicitate redusă față de om.

Sevinul este un compus solid, incolor, cristalin, ușor solubil în solvenți organici și puțin volatil, avînd p.t. = 144 — 145°C. El poate fi obținut pe mai multe căi. De exemplu, β-naftolatul de sodiu dă, cu o soluție de fosgen în toluen, 1-naftil cloroformiat, care se transformă cu metilamina în 1-naftil-*N*-metil-carbamat. Același produs poate fi obținut direct din β-naftol cu izocianat de metil. Această reacție este aproape cantitativă într-o soluție caldă de benzen sau de toluen.

05-6-011

NITROFOSFAȚI SOLUBILI ÎN APĂ Îngrășămintele de tipul nitrofosfaților, cu un conținut în acid fosforic solubil în apă în proporție de 90—95%, se obțin prin tratarea minereului de fosfat crud cu acid azotic 70—72%. Amestecul de reacție se neutralizează cu carbonat de calciu tehnic, pînă la un conținut maxim de 1,6% acid azotic liber (*p*H = 4,4). Produsul rezultat se usucă cu aer cald pînă la un conținut de 2,2—3 molecule de apă pe o moleculă $Ca(NO_3)_2$. Aceasta are un p.t. ~ 40°C, este granulat și este stabil la depozitare.

05—7—012

ÎNGRĂȘĂMINTE UREO-FORMALDEHIDICE Se amestecă în proporție molară de 2 :1, uree sub formă de soluție apoasă de 20% și formaldehidă 37%; *p*H-ul acestui amestec a fost ajustat la 4,0, cu ajutorul acidului sulfuric diluat și apoi a fost încălzit, sub agitare continuă, la 60—70°C timp de o oră. După neutralizare cu carbonat de calciu, amestecul de reacție a fost răcit la 40°C și a fost centrifugat.

Precipitatul a fost uscat la 70°C, măcinat și trecut prin sită. Produsul obținut conține 40% azot, din care circa 68% este insolubil și scindează încet azot prin nitrificare în sol, într-un interval de circa șase luni.

05—7—013

AGENȚI PENTRU ÎMPIEDICAREA AGLOMERĂRII NITRATULUI DE AMONIU Tendințele de aglomerare și de depunere ale NH_4NO_3 în forma cristalină sînt reduse de HCHO și de acidul naftalinsulfonic. Agentul de dezaglomerare este mai eficace în cazul cînd temperatura de înmagazinare este menținută sub 32,3°C. Sarea de Na a acidului 2.2-bisulfonic a 2.2 dinaftilmetanului este preparată prin încălzire sub reflux, timp de 24 de ore, a unui amestec de 8,3 p de acid-naftalinsulfonic, 1,9 p soluție apoasă de 37% HCHO, 1,9 p H_2SO_4 (greutate specifică 1,84), 10 p în greutate H_2O și se neutralizează cu soluție de NaOH.

Suprafețele granulelor de NH_4NO_3, obținute prin cristalizare cu pulverizare, sînt tratate atunci cînd sînt calde cu o soluție apoasă de 10% sulfonat, astfel încît acoperirea se ridică la 0,05% din greutatea granulelor.

Granulele sînt uscate și răcite la 20°C, prin agitare mecanică. Produsul uscat este rezistent la depunere timp de nouă luni, în cazul depunerii în conteinere de carton.

05—7—014

SULFAT-NITRAT DE AMONIU Se brevetează un procedeu îmbunătățit de fabricare a $(NH_4)_2SO_4.2NH_4NO_3$, care constă în neutralizarea HNO_3 și a H_2SO_4, în stadii distincte.

În primul stadiu 59 t de HNO_3 de 50% sînt neutralizate cu 8,5 t de NH_3, preferabil sub vid, cu vaporizarea a 15 t de apă.

În al doilea stadiu, cele 53 t de NH_4NO_3 de 75% sînt admise într-un saturator obișnuit cu 59,5 t de H_2SO_4 de 78% și cu un exces (16,1 t) de NH_3.

Căldura de reacție este suficientă pentru încălzirea masei pînă la 215°C și pentru producerea unei topituri de 100 t de $(NH_4)_2SO_4.2NH_4NO_3$. Vaporii din stadiul al doilea de reacție sînt reciclați la primul stadiu, în vederea recuperării NH_3 pe care-l mai conțin.

04—7—015

PROCEDEU DE OBȚINERE A NITROCALCARULUI Sub acțiunea $CaCO_3$ asupra NH_4NO_3, la obținerea nitrocalcarului, pentru a preîntîmpina formarea $Ca(NO_3)_2$ foarte higroscopic și a $(NH_4)_2CO_3$ care se descompune cu degajare de NH_3 se amestecă o soluție apoasă de NH_4NO_3 cu calcar fin măcinat, adăugînd unuia dintre componenți anumite substanțe pentru a împiedica această reacție nedorită. Drept adaosuri, se utilizează săruri de Mg și de Ca în soluție de NH_4NO_3, în proporție de 0,05 — 1,5%, de exemplu 0,15% MgO sau 0,3—3,5% CaO (calculat față de un nitrocalcar cu 20% N), $MgSO_4$, dolomită sau săruri de Mg, conținînd un anion care provoacă precipitarea ionilor de Ca din soluția apoasă.

De exemplu, 1 800 p greutate soluție apoasă de NH_4NO_3 de 97% se amestecă la 140°C cu 57 p soluție de $Ca(NO_3)_2$ de 87%, iar apoi cu 75 p $MgSO_4.7H_2O$. La acest amestec, se adaugă, la temperatura de 125°C, calcar măcinat, iar apoi se granulează și se usucă. Pierderile de N sînt de aproximativ 0,15%.

04—7—016

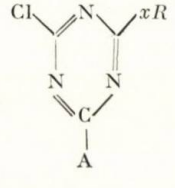
INSECTICIDE ÎMPOTRIVA ROZĂTOARELOR Un drum complet nou a fost descoperit împotriva rozătoarelor, în momentul cînd, întîmplător, s-a observat că cunoscutul insecticid toxafen are un efect excelent împotriva șoarecilor de cîmp. Încercările sistematice executate ulterior au arătat că și endrinul, un alt insecticid, este foarte eficace împotriva rozătoarelor de cîmp. Atît toxafenul, cît și endrinul, se întrebuințează prin stropire sau prin prăfuire.

Cantități de 4 kg emulsie de toxafen, respectiv 1 kg de emulsie de endrin pe hectar, sub formă de 600 l soluție de stropire, nimicesc complet, într-un timp foarte scurt, șoarecii de cîmp și de pămînt. Folosind endrinul, s-au putut obține rezultate satisfăcătoare cu o cantitate de numai 0,60—0,75 kg/ha. Pînă în prezent nu s-a putut observa vreun efect nici asupra animalelor sălbatice care trăiesc în regiunea unde s-au aplicat insecticidele. Totuși, se recomandă a se lucra cu precauție din care cauză, pășunatul trebuie sistat timp de 3—4 săptămîni după stropire.

04—7—017

IERBICIDE Un alcool sau un tiol reacționează cu clorura de cianamuril în prezența colidinei: se formează cu randamente de 80—90%, 2-alcoxi-, sau 2-alchil-tio-4,6-diclor-s-triazine. Clorul poate fi înlocuit mai departe cu grupe alchilamino, alchiltio, sau alcoxi. Compușii avînd grupe alchilice cu 3—6 atomi de carbon sînt cei mai eficace.

Formula structurală generală a acestor ierbicide este următoarea:



x — NH, O, sau S
R = o grupă alchilică
A = Cl, OR sau SR

04—7—018

Macromolecule

COMPUȘI POLIMERI IZOTACTICI DIN OXID DE PROPILENĂ Compuși polimeri izotactici, pe bază de oxid de propilenă, au fost obținuți folosindu-se drept catalizator probabil — compuși complecși de alcoolați de fier. Acești catalizatori sînt înrudiți cu catalizatorii Ziegler-Natta.

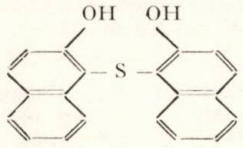
Polipropilenoxidul va putea fi folosit la fabricarea filmelor și a foliilor. Încercările de polimerizare vor fi extinse, de asemenea, asupra sulfidelor și iminelor de polipropilenă.

Polimerizatele atactice din oxid de propilenă pot fi folosite la fabricarea maselor plastice celulare.

05—4—023

STABILIZAREA POLIETILENEI Polietilena poate fi făcută mult mai rezistentă la lumină și la intemperii, prin folosirea unor antioxidanți de tip tioeteric. O întrebuințare specială au acești compuși la polietilena amestecată cu negru de fum, pentru cabluri de telefon, în vederea împiedicării oxidării termice.

Tioeterii substituiți folosiți se obțin prin condensarea aminelor aromatice, sau a fenolilor cu diclorură de sulf. Tio-β-naftolul :



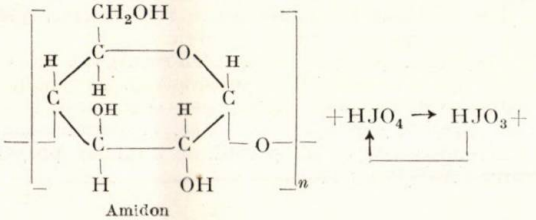
împiedică descompunerea polietilenei timp de 1 000 de ore la 140°C, ceea ce înseamnă că acest compus este de cinci ori mai eficace decît celelalte produse folosite în acest scop pînă în prezent.

Se pare că negrul de fum are un efect sinergetic asupra compușilor tioeterici, la o proporție de 2—3% negru de fum și 0,1% tioeter. Acest lucru este dovedit prin faptul că, de exemplu, difenil-*p*-fenilendiamină stabilizează polietilena fără adaos de negru de fum, timp de 300 de ore la 140°C, pe cînd aceeași polietilenă cu difenil-*p*-fenilendiamină și negru de fum, la 140°C, rezistă numai 150 de ore. Probabil că și negrul de fum acționează prin absorbirea razelor ultraviolete ca stabilizator, dacă este destul de fin divizat.

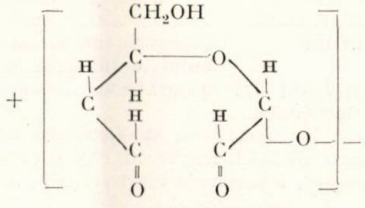
05—4—024

DIALDEHID-AMIDON Oxidarea amidonului cu ajutorul acidului per-iodic a fost cunoscută de mult, însă prețul ridicat al acestui agent de oxidare este prohibitiv. Problema a fost rezolvată în mod rentabil prin reoxidarea electrolitică a acidului iodic, care se formează din acid per-iodic, la oxidarea amidonului.

Oxidarea amidonului are loc conform schemei :



Amidon



Dialdehid—amidon

Amidonul oxidat poate fi degradat prin hidroliză acidă în eritroză și glioxal, iar din eritroză se poate obține, prin hidrogenare catalitică, eritritol și etilenglicol.

Dialdehid-amidonul poate fi întrebuințat, între altele, la încleierea hîrtiei, ca adeziv, ca aglutinant, ca plastifiant etc.

Se pare că întrebuințarea dialdehid-amidonului ca tanant este foarte promițătoare. În acest caz se întrebuințează un amestec, la care mai mult de 50% din unitățile de glucoză sînt oxidate. Acesta este adecvat, în special, pentru tăbăcirea pieilor pentru haine.

În cazul transformării grupelor aldehidice, prin oxidare, în grupe carboxilice, se formează dicarboxil-amidon, care poate fi întrebuințat ca aglutinant.

Prin conducerea adecvată a reacției de oxidare a amidonului, se pot obține produse cu numărul dorit de grupe aldehidice.

05—4—025

COMPUȘI MACROMOLECULARI OBȚINUȚI PRIN FLUORURAREA CĂRBUNELUI Cărbunele poros se fluorurează cu fluor elementar, în amestec cu un alt halogen, în proporție de 10 :1—20 :1. Drept catalizator, se întrebuințează o halogenură a metalelor din grupa I, II sau VII, a sistemului periodic. Se formează un compus polimer macromolecular, avînd formula empirică $(CF_n)_x$, în care $n = 1-2{,}5$.

De exemplu, 50 g de cărbune fin măcinat se încălzește timp de 16,5 ore la 315°C, la presiune atmosferică, în stare fluidizată, într-un curent de gaz compus din fluor și clor în proporție de 20 :1.

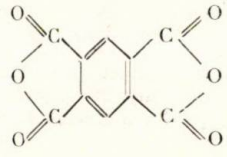
Se formează un produs, care conține 28—79% fluor. La un conținut de aproximativ 61% fluor, structura amorfă a polimerului devine cristalină. Acești polimeri sînt stabili pînă la temperatura de circa 540°C, ei nu sînt umectați de apă și sînt inerți față de solvenți, cum și față de acid sulfuric, acid azotic, hidroxid de potasiu etc. Ei pot fi folosiți ca umplutură pentru alți compuși macromoleculari fluorurați, ca de exemplu teflon și Kel-F, ca insecticide și ca adaos la combustibil pentru rachete.

05—4—026

HIDROFOBIZAREA ȘI LIPOFOBIZAREA BUMBACULUI Prin introducerea sub formă de emulsie sau de soluție apoasă, a compușilor complecși de crom cu acizi perfluor-monocarboxilici în țesăturile de bumbac, acestea nu mai pot fi umectate de apă sau de ulei. Ca acizi fluor-organici, se pot întrebuința acid perfluoroctancarboxilic sau esterii alchilici ai acidului poliacrilic.

05—4—027

AGENT DE ÎNTĂRIRE AL RĂȘINILOR EPOXILICE Dianhidrida acidului piromelitic :



folosită în combinație cu anhidrida maleică, sau cu anhidrida ftalică, mărește foarte mult rezistența la deformare la cald a rășinilor epoxilice. Folosind o combinație de anhidridă maleică — anhidrida piromelitică, rășina epoxilică rezistă pînă la 250°C, iar în cazul cînd anhidrida piromelitică este combinată cu anhidrida ftalică, rășinile rezistă pînă la 200°C. Aceste valori sînt superioare celor obținute cu alți agenți de întărire. Rășinile epoxilice tratate cu combinația anhidridă piromelitică-anhidridă-maleică rezistă mai bine la îmbătrînire cînd sînt expuse la căldură un timp îndelungat, decît cele tratate cu amestecul de anhidridă piromelitică-anhidridă ftalică. Rezistența chimică și proprietățile fizice și electrice ale rășinilor au fost foarte bune.

Anhidrida piromelitică nu a putut fi folosită singură, deoarece aceasta nu se dizolvă în rășini epoxilice. Combinațiile conținînd pînă la 65% grupe anhidridice provenite de la anhidrida piromelitică sînt bine utilizabile.

05—4—028

FOLOSIREA 1,2,6-HEXANTRIOLULUI ÎN RĂȘINI ALCHIDICE S-a obținut un nou poliol — 1, 2, 6-hexantriolul — prin dimerizarea acroleinei și hidroliză și prin hidrogenarea dimerului. S-au studiat posibilitățile de folosire a acestui polialcool în rășini alchidice. În comparație cu glicerina, hexantriolul dă rășini alchidice mai moi, însă mult mai flexibile. Această flexibilitate permite prepararea rășinilor alchidice termorigide, combinate cu cantități mari de rășini amino-formaldehidice. Peliculele obținute cu această combinație au proprietăți excelente.

La lacuri alchidice sicative, folosite în aer liber, combinațiile care conțin hexantriol și-au păstrat luciul un timp mai îndelungat și au fost mai rezistente decît rășinile cu glicerină.

05—4—029

NITRIL ACRILIC ÎN RĂȘINI ALCHIDICE STIRENATE Rășinile alchidice stirenate sînt mult folosite pentru lacuri, din cauza rezistenței și luciului lor excelente. Folosirea lor este însă limitată din cauza faptului că nu rezistă la uleiuri, grăsimi și solvenți de hidrocarburi. De aceea, a fost studiată înlocuirea parțială a stirenului din aceste rășini, cu nitril acrilic. În acest scop, s-au preparat copolimeri din nitril acrilic, stiren sau metilstiren și rășini alchidice pe bază de acid ftalic, glicerină și ulei de in, sau acizi grași dublu distilați din ulei pe tall.

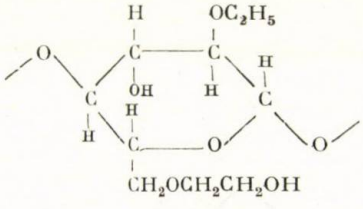
Prin mărirea proporției nitrilului acrilic, s-a putut mări considerabil rezistența rășinii la solvenți și s-a putut scurta timpul de uscare.

05—4—030

ETIL-HIDROXIETILCELULOZĂ SOLUBILĂ ÎN APĂ Solubilitatea etilcelulozei în apă poate fi considerabil îmbunătățită prin coeterificare cu oxid de etilenă. Soluțiile apoase ale etil-hidroxi-etilcelulozei se gelifică la cald, ca și soluțiile de metilceluloză.

Etil-hidroxietilceluloza se fabrică din celuloza sulfitică înălbită, tratată cu o soluție de hidroxid de sodiu. Alcaliceluloza obținută se presează, se mărunțește și apoi se tratează în autoclave, într-o singură fază de lucru, cu clorură de etil și cu oxid de etilenă. Produsul brut rezultat se spală, se centrifughează, se macină și se usucă.

Formula structurală schematică a etil-hidroxietilcelulozei este următoarea :



Sînt descrise detaliat proprietățile fizico-chimice ale etil-hidroxietilcelulozei, care poate fi folosită ca adeziv, ca emulgator pentru vopsele pe bază de latex, sau ca liant pentru nisip de turnătorie.

05—4—031

NOUTĂȚI ÎN CHIMIA POLIMERIZĂRII ETILENEI ÎN FAZĂ ETEROGENĂ Prin polimerizarea etilenei la presiune joasă, cu ajutorul catalizatorilor de nichel-cărbune activat și oxid de molibden-alumină, s-au obținut polietilene cu un grad înalt de cristalizare.

Etilena întrebuințată la încercări a avut un conținut de oxigen mai mic de 25 părți /milion. Catalizatorul de nichel a fost preparat prin impregnarea cărbunelui activat cu azotat de nichel și apoi încălzit la 260°C. Prin încălzire, azotatul se transformă în oxid de nichel. Cărbunele activ are un conținut de 5% nichel.

Catalizatorul de oxid de molibden-alumină, cu un conținut de 8% oxid de molibden, a fost preparat, fie prin impregnare, fie prin coprecipitare și a fost condiționat prin încălzire la 500—600°C. Ambii catalizatori au o activitate redusă în starea oxidată, din care motiv ei trebuie să fie activați (reduși) cu hidrogen înaintea folosirii. Catalizatorul cu nichel a fost activat la 200—260°C, iar cel cu molibden la 430—480°C, preferabil la presiune ridicată.

S-a lucrat atît continuu, cît și discontinuu, la presiunea de circa 70 kg/cm^2.

Polietilena obținută cu ajutorul catalizatorului nichel-cărbune activ a avut o viscozitate specifică de 0,1—0,2 și o densitate de 0,95; este cristalină în proporție de 80% și este mai tare decît polietilena din comerț.

Cu ajutorul catalizatorului cu molibden, s-a obținut o polietilenă cu o viscozitate specifică de 0,2—0,6, cu greutatea specifică de 0,96 și cu o structură cristalină mai pronunțată, de 85—90%. Greutatea moleculară a fost mai ridicată și produsul are o proporție mărită de metilen : metil. Punctul de topire este ~ 130°C.

O fost urmărită influența temperaturii, a presiunii și a altor parametri, asupra formării polietilenei și s-a observat că viteza polimerizării crește paralel cu ridicarea presiunii și descrește la ridicarea temperaturii.

S-a observat că metalele electropozitive și hidrurile lor promovează polimerizarea etilenei asupra catalizatorului oxid de molibden-alumină. Promotorii cei mai adecvați sînt sodiul, hidrura de calciu și hidrura de litiu-aluminiu. Acești promotori au efect triplu : ei activează prin reducerea catalizatorului proaspăt, la temperatura polimerizării ; elimină impuritățile, ca : apă, compuși de sulf, bioxid de carbon etc. și, în fine, iau efectiv parte în procesul catalitic.

Prin folosirea acestor promotori, eficacitatea catalizatorului poate fi mărită de 200 de ori.

05—4—032

DERIVAȚII POLIMERIZABILI AI ALCOOLILOR GRAȘI SUPERIORI S-a studiat efectul lungimii catenei alchilice și gradul de esterificare a copolimerilor clorurii de viniliden cu acrilați de alchil, asupra proprietăților fizice ale acestor compuși.

Efectul de plastifiere internă a copolimerilor a crescut paralel cu lungimea catenei alchilice. Rezultate optime au fost atinse la folosirea octadecil-acrilatului într-o proporție de 8,5 mol%. Rezistența la tracțiune a fost micșorată paralel cu creșterea conținutului în esteri, însă era independentă de lungimea catenei acrilice. Toți copolimerii flexibili au avut o rezilință mare și o rezistență bună la deformare.

Au fost examinate proprietățile mecanice, termice și dielectrice, cum și solubilitatea și rezistența față de agenții chimici.

S-au indicat proprietățile reactivilor folosiți la sinteză și procesul de copolimerizare.

05—4—033

OBȚINEREA POLIPROPILENEI CRISTALINE A fost obținută o polipropilenă cu o structură cristalină, folosind drept catalizator $Al(C_2H_5)_3$ și $TiCl_4$, în proporție de 5 : 1. Propilena a fost barbotată într-o soluție 5% a catalizatorului, într-o fracțiune de benzină cu un interval de fierbere de 85—115°C, avînd o greutate specifică de 0,7254. Durata reacției este de trei ore la temperatura de 50°C. După terminarea reacției, polipropilena a fost precipitată cu metanol la 10°C, filtrată, spălată cu metanol și cu apă și uscată la 60—70°C.

S-a constatat, pe baza examinării roentgenologic e că produsul obținut conține 75% polipropilenă cristalină.

Randamentul s-a putut mări prin executarea reacției într-o autoclavă, la presiunea de 5—6 at. Viscozitatea compusului macromolecular crește paralel cu creșterea proporției (raportului) $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4$.

05—4 - 034

COMPUȘI MACROMOLECULARI DIN HIDROCARBURI ACETILENICE Catalizatorii obținuți din compuși de alchil-aluminiu și halogenuri, sau alcoolați ai titanului, acționează asupra polimerizării acetilenei sau a hidrocarburilor acetilenice, cu o legătură triplă terminală.

Prin polimerizarea acetilenei, se formează un polimer insolubil în solvenți organici. Din metil, etil și butil-acetilenă se obțin însă compuși macromoleculari solubili, asemănători cauciucului.

Polimerul obținut din butilacetilenă a fost examinat foarte amănunțit cu ajutorul metodelor chimice și fizico-chimice. Aceste cercetări au arătat că compusul macromolecular rezultat este un compus liniar, avînd un caracter foarte nesaturat, care are catene laterale cu patru atomi de carbon.

05—4—035

METODE DE OBȚINERE A CIS-POLIIZOPRENEI Obținerea cauciucului „natural" pe cale sintetică, adică obținerea cis-poliizoprenei, este încă puțin cunoscută în ce privește mecanismul de reacție, sistemele de catalizatori și inhibitorii de reacție.

La metoda de polimerizare a izoprenei cu compuși de alchil-litiu, succesul depinde de puritatea sistemului. Prezența umidității, a bioxidului și oxidului de carbon și a oxigenului, cum și a alcoolilor, mercaptanilor, disulfidelor, aminelor și a acetilenei, trebuie să fie strict evitată, fiindcă acestea pot reacționa cu compusul de alchil-litiu. Prezența eterilor trebuie,

de asemenea, evitată, deoarece aceştia au un efect nedorit asupra structurii poliizoprenei. Drept catalizatori, au fost încercaţi compuşi începînd de la metil-litiu, pînă la *n*-dodecil-litiu. Toţi au dat un polimer care constă, în cea mai mare parte, în cis-1,4-poliizoprenă, pe lîngă cantităţi mici de 3,4 izomer. Conversiunea creşte liniar în funcţie de timp. Proporţia dintre izomerii 3,4 şi 1,4 în cauciucul natural este de aproximativ 0,25 : 1, iar la cis-poliizoprenă sintetică de 0,35 : 1. Pentru a putea reduce această proporţie, respectiv pentru a se putea apropia mai mult de compoziţia cauciucului hevea, concentraţia catalizatorului şi temperatura reacţiei trebuie reduse, iar drept solvenţi trebuie folosiţi în locul solvenţilor aromatici, solvenţi alifatici.

Sistemul de catalizator Ziegler (alchil-aluminiu şi tetraclorură de titan) nu s-a putut întrebuinţa la început la poliizoprenă. Încercările au arătat însă că, la o proporţie mai mică de alchil-aluminiu şi prin excluderea strictă a impurităţilor, se pot obţine compuşi polimeri cu rezultate foarte bune. La polimerizări la temperatura camerei, proporţia cea mai bună între cei doi catalizatori este de 1 : 1. Drept solvent, cel mai potrivit s-a întrebuinţat un eter de petrol purificat. În soluţie de eter etilic, anilină sau piridină, nu are loc nici o polimerizare.

Poliizoprena obţinută cu ajutorul catalizatorilor Ziegler are o rezistenţă la tracţiune similară cauciucului natural, însă vulcanizatele, care conţin negru de fum, sînt inferioare cauciucului natural din punctul de vedere al histerezei.

05—4—036

NOI PLASTIFIANŢI EPOXILAŢI PENTRU CLORURA DE POLIVINIL Lucrările anterioare au arătat că, prin folosirea acidului peracetic ca agent de epoxilare, se poate obţine o mare varietate de esteri epoxilaţi şi eteri de glicidil.

Noile cercetări au arătat că compuşii derivaţi de 4,5-epoxiciclohexan, ca de exemplu esterii acidului 4,5-epoxi-ciclohexan-1,2-dicarboxilic (esterii acidului epoxi-hexahidroftalic), sînt plastifianţi foarte valoroşi, care posedă atît proprietăţile stabilizante ale esterilor graşi epoxilaţi, cît şi caracteristicile stabilizante ale ftalaţilor.

Aceşti plastifianţi au proprietăţi neobişnuite de stabilizare faţă de lumină şi căldură şi sînt compatibili cu clorura de polivinil şi în concentraţii mari.

Se prevede că trei grupe din această serie vor avea o importanţă industrială, şi anume :

— esterii 3,4-epoxi-ciclohexil-metilici,
— esterii acidului 3,4-epoxi-ciclohexan-carboxilic, şi
— esterii acidului 4,5-epoxiciclohexan-1,2-dicarboxilic.

Plastifianţi foarte buni sînt didecil 4,5-epoxi-ciclohexan 1,2-dicarboxilat şi 3,4-epoxi-ciclohexil-metil-9,10,12,13-diepoxi-stearat.

05—4—037

Biochimie şi medicamente

NOU COMPUS ANTIBIOTIC Din culturile microorganismului *Nocardia lurida*, din familia actinomicetelor, a fost izolat un nou compus antibiotic, denumit ristocetină, sau spontiu. Noul compus antibiotic constă într-un amestec de ristocetină A şi B, care au greutăţi moleculare de aproximativ 4 000.

Ristocetina este un agent bactericid, spre deosebire de mulţi agenţi antibiotici, care au numai un efect bacteriostatic. Datorită faptului că microorganismele sînt distruse de ristocetină, se observă rar fenomenul de rezistenţă. Se pare că acţiunea ristocetinei este îmbunătăţită în prezenţa gama-globulinei din sînge.

Ristocetina nu poate fi administrată actualmente decît pe cale intravenoasă.

05—5—021

COMPUŞI ANALGETICI DE TIP NOU Au fost sintetizaţi compuşi analgetici de tip nou, care au un efect extrem de rapid. Aceştia sînt derivaţii tiazolinei, cu substituenţi ciclici, ca de exemplu 2,3,5,6-tetrahidro-3-metil-4(H)-ciclopenten-tiazol-2-onă. Spre deosebire de compuşii analgetici pirazolonici, cum sînt — de exemplu — piramidona sau fenilbutazolidona, compuşii noi nu au proprietăţi antipiretice şi nici nu au vre-un efect nociv asupra compoziţiei sîngelui.

Sinteza 2,3,5,6-tetrahidro-3-metil-4(H)-ciclopenten-tiazol-2-onei se realizează în modul următor : α-clor-ciclopentanona reacţionează cu xantimidatul de etil în propanol fierbinte. Se formează compusul tetrahidro, cu un randament bun, care apoi se metilează în poziţia 3.

05 5 —022

NOI COMPUŞI ANTIBACTERIENI De curînd a fost descoperită o nouă clasă de compuşi antibacterieni, care sînt derivaţii hexahidropirimidinei. Aceştia sînt activi împotriva multor microorganisme gram pozitive şi gram negative şi, în multe cazuri, pot acţiona ca fungicide. Compuşii hexahidro-pirimidinici sînt mai activi decît sulfamidele şi decît nitrofuranii.

Pînă în prezent au fost sintetizaţi peste 50 de compuşi hexahidro-pirimidinici din această serie, dintre care cel mai important este (1,3-bis-β-etilhexil)-5-metil-5-amino-hexahidro-pirimidina, denumită hexetidină.

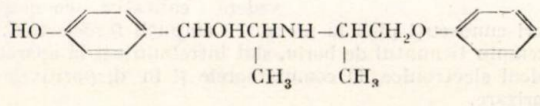
Hexetidina distruge stafilococii şi streptococii, cum şi bacilii care sînt rezistenţi la penicilină, la streptomicină sau la tetraciclină. S-a observat că microorganismele nu devin rezistente prin obişnuinţă la hexetidină, care este actualmente în fază de încercare practică în clinici. Aceste încercări au arătat pînă în prezent că efectele secundare ale hexetidinei sînt neglijabile şi că acest compus nu irită şi nici nu sensibilizează organismul. Problema administrării orale îndelungate este în studiu. Pe baza rezultatelor obţinute pînă în prezent, se crede că compuşii hexahidropirimidinici vor putea concura, cu succes, cu compuşii antibiotici şi sulfamidici. Dintre cei peste 50 de compuşi hexahidro-primidinici sintetizaţi, şase compuşi au proprietăţi bactericide.

Sinteza hexahidro-pirimidinelor are mai multe faze. Întîi se condensează o nitroparafină, ca de exemplu nitroetan, nitrometan sau nitropropan cu formaldehidă, apoi compusul obţinut se condensează cu o amină primară. Prin această operaţie, se pot introduce în nucleul hexahidro-pirimidinic diverse catene alchilice. Compusul obţinut se condensează din nou cu formaldehidă, prin care se închide nucleul hexahidro-pirimidinic. În ultima fază se reduce grupa nitro în grupa amino.

Modul de acţiune al compuşilor hexahidro-pirimindici nu este încă cunoscut cu certitudine. În orice caz, este posibil ca nucleul hexahidro-pirimidinic să concureze cu nucleul pirimidinic în microorganismul care are nevoie de acest din urmă compus, în sinteza tiaminei (vitamina B_1). Lungimea catenei laterale alchilice este importantă. Compuşii avînd catene laterale prea scurte, sau prea lungi, nu sînt activi. Maximul de activitate se manifestă la o catenă cu opt atomi de carbon, cum este catena etilhexilică. Metabolismul corpului uman nu este afectat de prezenţa hexetidinei.

05 — 5 023

UN NOU AGENT VASODILATOR A fost sintetizat în laborator un nou agent vasodilatator, 1-(*p*-hidroxifenil)-2-(1'-metil-2'-fenoxietilamino) — propanol, a cărui formulă este următoarea :



Sinteza a fost realizată prin condensarea *p*-benziloxi-α-brom-propiofenonei cu (1-metil-2-fenoxietil-amină), rezultînd *p*-hidroxi-α-(1'-metil-2'-fenoxi-etilamină), care apoi a fost supusă reducerii catalitice cu cărbune impregnat cu paladiu.

Noul compus este un vasodilatator foarte eficace cu acţiune spasmolitică şi adrenalitică.

05—5—024

O NOUĂ SINTEZĂ A ACIDULUI 5-FLUOR-*N*-VALERIANIC ŞI UTILIZAREA LUI PENTRU COMBATEREA CARIILOR DENTARE

Studiul influenţei fluorului, conţinut în ape potabile, asupra frecvenţei de carii dentare a avut ca rezultat introducerea fluorizării apelor potabile în mai multe oraşe mari din America. Din anul 1952, în 170 de oraşe din S.U.A. şi Canada, cu o populaţie de 17 milioane de locuitori, se aplică fluorizarea apei potabile.

Încă din anul 1952, E. Ott şi-a exprimat părerea că adăugarea fluorului sub formă de compus organic la alimente, ar fi mai raţională decît fluorizarea apelor cu sărurile minerale de fluor.

Se pare că esterii acizilor graşi substituiţi cu fluor în poziţia 3 sau 5 sînt cei mai potriviţi pentru acest scop. Esterii substituiţi cu fluor la atomul de carbon par sînt toxici, fapt demonstrat de Saunders şi colaboratorii lui; toxicitatea lor s-ar putea explica prin faptul că oxidarea biologică are loc în sensul teoriei de „beta oxidare" elaborate de Knoop, după care, din acizii substituiţi cu fluor la atomul de carbon cu numărul par, se formează în organism acid fluoracetic foarte toxic.

Metodele descrise de Saunders pentru prepararea acizilor graşi fluoruraţi nefiind potrivite pentru prepararea industrială, s-a elaborat un procedeu nou pentru obţinerea acidului 5-fluor-*n*-valerianic şi a esterilor lui.

În experienţe făcute pe şobolani, s-a constatat că administrarea de 1 mg pe zi fluor legat organic are ca rezultat creşterea conţinutului de fluor în dinţi; fluorul legat organic nu provoacă perturbări în metabolismul calciului, ceea ce se observă la aplicarea fluorului sub formă de săruri anorganice.

Acidul 5-fluor-*n*-valerianic se prepară plecînd de la tetrahidrofuran (I) care întîi se transformă în 4-clor-*n*-butanol prin acţiunea acidului clorhidric în prezenţa clorurii de aluminiu (II), apoi în 1-Cl, 2-Br-butan (III), prin acţiunea tribromurii de fosfor; acesta, tratat cu cianura de sodiu în mediu de metanol, dă nitrilul acidului 5-clor valerianic (IV) care, cu fluorură de potasiu, dă nitrilul acidului 5-fluor-valerianic (V).

Nitrilul acidului fluorvalerianic poate fi hidrolizat cu acid clorhidric, dînd acidul respectiv (VI), sau transformat direct în ester prin saturarea soluţiei etanolice de nitril cu acid clorhidric. Gliceridele pot fi obţinute din glicerină şi acid, în prezenţa oxidului de toriu drept catalizator, conform următoarei reacţii:

$$C_4H_8O \xrightarrow[(AlCl_3)]{HCl} Cl(CH_2)_4-OH \xrightarrow{PBr_3} Cl(CH_2)_4Br \xrightarrow{NaCN}$$

I II III

$$\longrightarrow Cl(CH_2)_4CN \xrightarrow{KF} F(CH_2)_4-CN \xrightarrow{HCl} F(CH_2)_4COOH.$$

IV V VI.

05—5—025

Probleme diverse

UN NOU COMPUS FEROELECTRIC

Sulfatul de triglicină este un nou compus feroelectric, care este superior din punct de vedere calitativ compuşilor similari cunoscuţi pînă în prezent. Compuşii feroelectrici, ca de exemplu titanatul de bariu, sînt întrebuinţaţi la aparatele de calcul electronice, în comutatoarele şi în dispozitivele de memorizare.

Sulfatul de triglicină este stabil din punct de vedere chimic şi are o rezistenţă mecanică suficientă pentru a fi manipulat sub formă de folii subţiri. El poate fi obţinut uşor în cristale individuale mari, din care se pot tăia folii de suprafaţă relativ mare. Sulfatul de triglicină nu este supus oboselii şi se menţine în stare polarizată timp nelimitat, fără deteriorare. Prin încălzire la 47°C, îşi pierd complet proprietăţile, care apar din nou la răcire sub această temperatură. Dacă o parte din hidrogenul din compoziţia cristalelor de sulfat de triglicină este înlocuit cu deuteriu, atunci această transformare are loc la 60°C.

Se pot aplica electrozi pe foliile de sulfat de triglicină, prin evaporarea benzilor subţiri de metal pe ambele părţi ale foliei. Se pot aplica mai multe benzi pe un milimetru, ceea ce înseamnă că pe o suprafaţă de 1 cm^2 se pot stoca circa 145 de informaţii prin acest dispozitiv. Un număr relativ mare de astfel de folii poate fi asamblat într-un volum relativ mic. Grosimea unei folii variază între 0,125 şi 0,25 mm, în funcţie de voltajul pulsant şi de randamentul dorit. Comutatoarele pe bază de sulfat de triglicină pot lucra la o tensiune de circa 20 V. Avînd în vedere că forţa necesară este foarte mică, încălzirea dispozitivului este minimă. Timpul de punere în contact, de 1—2 μ/s, pot fi uşor realizat cu sulfat de triglicină.

05—6—0.0

DECONTAMINAREA APELOR REZIDUALE RADIOACTIVE

Apele reziduale radioactive pot fi eliberate de substanţele radioactive prin agitare cu o suspensie de şist, timp de o jumătate de oră. Deoarece şistul se sedimentează greu, suspensia trebuie să fie coagulată cu ajutorul unui polielectrolit cu catenă lungă.

05—6—011

EXPERIENŢA CÎŞTIGATĂ LA UZINELE ATOMICE ENGLEZE CALDER HALL

După o funcţionare de cîteva luni, au fost publicate experienţele de la uzinele atomice Calder Hall. După cum se ştie, la Calder Hall funcţionează reactoare care folosesc drept combustibil uraniu natural, cu moderator de grafit şi cu răcire cu bioxid de carbon. Puterea instalată se cifrează actualmente la 92 M.W.

La început, s-a crezut că reactorul nu va putea funcţiona decît 85 % din timpul planificat; totuşi, s-a realizat un timp de funcţionare de 90 %.

Singura dificultate neaşteptată a constituit-o pierderea zilnică a unei cantităţi de circa 1 t bioxid de carbon, care — după cum s-a putut dovedi — s-a strecurat prin ventile şi robinete. Între timp, s-au putut micşora esenţial aceste pierderi.

De la început s-a prevăzut că, în timpul funcţionării, un anumit număr de elemente de combustibil vor trebui să fie scoase din uz, din cauza defectării învelişului acestor elemente. O fisură mică în acest înveliş poate cauza infectarea gazului de răcire (CO_2) cu produse radioactive. Experienţa a arătat că numărul a fost mult mai redus decît cel prevăzut.

Studiul deformării elementelor de combustibil în timpul funcţionării este foarte important. La Calder Hall sînt suprapuse şase elemente în reactor şi, în consecinţă, cele inferioare trebuie să suporte greutatea celor superioare, la temperatura de circa 400°C. Totuşi, elementele s-au menţinut foarte bine, datorită faptului că gazul de răcire intră prin partea de jos a reactorului, tocmai acolo unde solicitarea mecanică a elementelor este cea mai mare. Pentru a micşora şi mai mult defectele, s-a creat un nou tip de elemente, care a şi început a fi folosit în reactorul nr. 2.

Foarte importantă este problema vaselor de presiune. Pe cînd vasul primului reactor de la Calder Hall a fost confecţionat prin sudarea unor plăci de oţel, de o grosime de 50 mm, actualmente se prevede sudarea plăcilor de oţel de 75 mm. În acest caz, se va putea confecţiona un vas de presiune avînd o formă mai avantajoasă şi miezul reactorului va putea fi umplut cu 500 t uraniu, în loc de 260 t, cît era pînă în prezent. Concomitent, s-ar putea construi miezul reactorului plat, ceea ce ar avea ca rezultat un schimb mai eficace de căldură. Prin aceste măsuri, s-ar putea dubla schimbul de căldură pe o tonă de uraniu. Se crede că, la noua centrală de forţă, producţia de energie va putea atinge 275—300 M.W, faţă de 70 cît are Calder Hall.

Prin introducerea unui sistem continuu de încărcare-descărcare a elementului de combustibil, se vor putea evita complet opririle temporare ale reactorului.

Bilanţul de neutroni a fost mult îmbunătăţit, pe de o parte prin folosirea unui grafit cu o secţiune activă de mai puţin de 4 milibarn, pe de altă parte prin folosirea unui aliaj de magneziu ca înveliş al barelor de uraniu, în loc de aluminiu. Prin formarea unui strat de oxid, magneziul rezistă pînă la circa 700°C şi nu se aprinde.

S-au făcut progrese însemnate în obţinerea barelor de uraniu, care prezintă un volum mai constant la diverse temperaturi. Aceste bare conţin cristale foarte fine şi neregulat repartizate, care împiedică formarea „fibrelor" în uraniu.

Schimbul de căldură a fost mărit de şase ori, prin aşezarea potrivită a elementelor de răcire. Datorită măsurilor luate, activitatea reactorului a fost mai mare cu 1 1/2 % decît cea calculată. Astfel şi volumul critic s-a micşorat în mod corespunzător, obţinîndu-se o combustie mai regulată a elementelor de combustibil. În cursul funcţionării de şase luni a uzinei, din 100 000 de bare de uraniu nu s-au defectat decît două.

În privinţa dezvoltării în viitor, se fac cercetări pentru a putea ridica temperatura de exploatare cu 100—200°C. Există însă două dificultăţi, şi anume: pe de o parte, se formează din gazul de răcire bioxid de carbon, grafit şi oxid de carbon, iar pe de altă parte, învelişurile barelor de uraniu, actualmente folosite, nu rezistă la temperaturi mai ridicate. În prezent se cercetează posibilitatea de folosire drept înveliş a beriliului şi a altor materiale. În cazul cînd se va reuşi să se lucreze la temperaturi mai înalte, un singur reactor va putea să livreze 400 M.W.

O altă dificultate constă în comportarea uraniului la temperaturi de peste 600°C. Barele de uraniu se umflă la această temperatură cu circa 20 % din cauza acumulării produselor de fisiune, în special a celor gazoase. Din acest motiv, se propune folosirea drept combustibil a oxidului şi a carburii de uraniu. Se discută, de asemenea, folosirea barelor de uraniu cu un diametru mai redus, sau — eventual — folosirea plăcilor de uraniu. Se crede că bioxidul de carbon folosit în prezent ca mediu de răcire ar putea să fie înlocuit avantajos cu hidrogen. Nu se ştie însă, dacă sub acţiunea razelor —nu se va forma metan din hidrogen şi grafit, iar etanşarea aparatelor umplute cu hidrogen va fi şi mai dificilă decît în cazul folosirii bioxidului de carbon.

Pînă în prezent, nu este lămurită problema duratei de funcţionare a elementelor de combustibil. După pornirea reactorului, randamentul scade mai întîi din cauza formării samariului, care micşorează bilanţul de neutroni, apoi creşte din nou, datorită formării plutoniului, care produce neutroni. La un moment dat însă, randamentul reactorului scade din nou, din cauza formării diverselor produse de fisiune şi a izotopilor superiori ai plutoniului. Mulţi parametri sînt însă incomplet studiaţi pînă în prezent.

Pentru a putea concura din punctul de vedere al rentabilităţii cu centralele de forţă, care folosesc drept combustibil cărbune, combustibilul atomic epuizat trebuie să fie valorificat. Din fiecare tonă de uraniu se formează circa 2 kg de plutoniu, care ar putea să fie utilizat împreună cu uraniul recuperat şi eliberat de produsele de fisiune şi cu uraniul proaspăt, pentru elemente de combustie. Se crede că tipul de reactor, la care se întrebuinţează drept moderator apa grea, va da randamente mai bune.

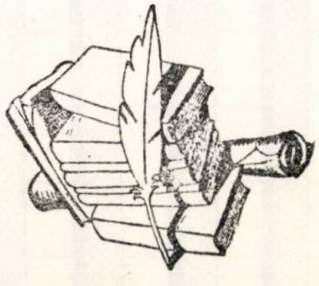
05—6—012

UN NOU TIP DE GENERATOR DE ACETILENĂ S-a elaborat un nou tip de generator de acetilenă, care dă—pe unitatea de timp şi de volum— mai multă acetilenă decît generatoarele cunoscute pînă în prezent. Principiul inovaţiei este că apei de alimentare a generatorului i se adaugă 0,05—0,5 % dintr-un amestec de solvent organic, care cauzează lipirea bulelor de acetilenă pe suprafaţa particulelor de carbid.

Prin aceasta, carbidul se ridică în sus şi intră într-un strat de solvent organic, unde reacţia de descompunere a carbidului se opreşte, bulele de acetilenă se ridică în sus, iar particulele de carbid libere de bule cad jos din nou în fază apoasă şi reacţia se începe din nou. Drept amestec de solvent organic, care se adaugă la apă, se întrebuinţează ciclohexanonă sau anilină, sau amestecul acestora împreună cu alcool izopropilic. Solventul organic, care formează stratul superior, constă din motorină uşoară sau într-un solvent nafta. Carbidul întrebuinţat trebuie să aibă dimensiuni de circa 10 mm.

Generatorul de acetilenă este un rezervor închis, cu fundul conic, care se umple pînă la 2/3 cu apă ce conţine amestecul de solvenţi, iar faza organică pluteşte pe deasupra apei. Nămolul de var sedimentează şi se adună în partea conică a generatorului. Stratul uleios ajută la evitarea supraîncălzirii carbidului şi serveşte concomitent ca strat protector la curăţirea generatorului. Pentru evitarea spumării, se adaugă apei urme de acid sulfuric.

05—6—013



Deszvoltarea în perspectivă a industriei în U.R.S.S.

Ritmul anual de creştere a producţiei industriale în ultimii ani a fost cu mult mai mare în Uniunea Sovietică decît în Statele Unite sau în alte ţări capitaliste. Astfel, în perioada 1950—1957, creşterea medie anuală a producţiei, exprimată procentual, a fost pentru principalele produse, următoarea :

	U.R.S.S.	S.U.A.
Minereuri de fier .	11,3	0,2
Oţel	9,3	2,7
Cărbuni	8,5	—0,9
Energie electrică .	12,7	9,2
Ţiţei	14,1	4,1
Gaze naturale . .	19,0	7,3

Pentru a depăşi în următorii ani principalele state capitaliste în ceea ce priveşte producţia pe cap de locuitor, Uniunea Sovietică trebuie să atingă o producţie industrială care să fie cu 20% mai mare decît cea a Statelor Unite, sau de patru ori mai mare decît cea a Angliei, sau de 3,8 ori mai mare decîta R.F.G., sau de 4,6 mai mare decît a Franţei.

Conform planurilor de dezvoltare în perspectivă a industriei sovietice în următorii 6—7 ani, Uniunea Sovietică va atinge şi depăşi ţările capitaliste europene (Franţa, Anglia, R.F.G.) în ceea ce priveşte volumul producţiei pe cap de locuitor ; apoi va atinge nivelul Statelor Unite în ceea ce priveşte volumul global al producţiei, pentru ca în etapa următoare să-l depăşească pe cel pe cap de locuitor.

În următorii 15 ani, Uniunea Sovietică va depăşi volumul actual al producţiei Statelor Unite cu următoarele procente :

Cărbuni	40—60%
Energie electrică . . .	10—30%
Petrol	10%
Oţel	10%
Minereuri de fier . . .	150—200%
Ciment	80—140%
Ţesături de lînă	110—140%
Încălţăminte	20%
Zahăr	250—290%

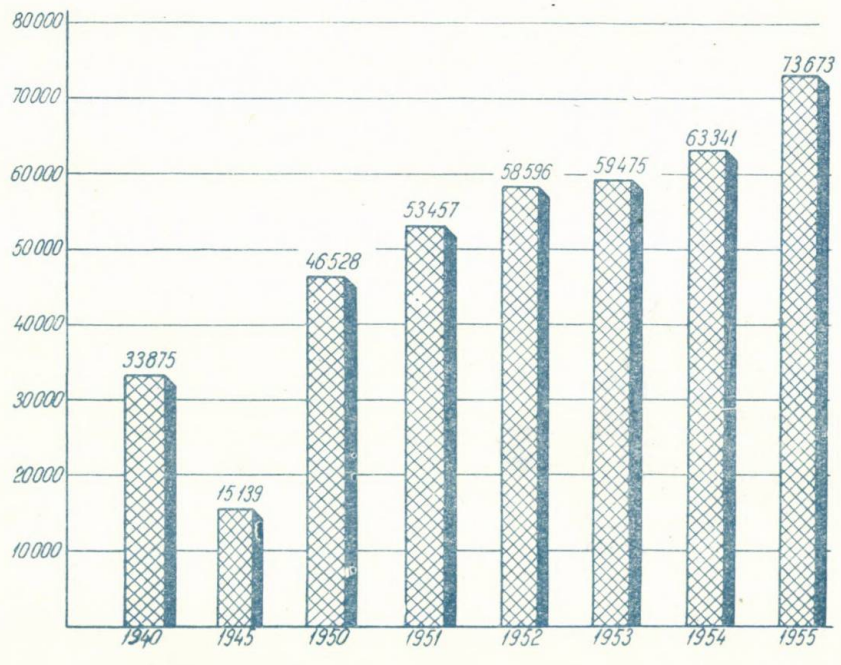
În tabela de mai jos se indică pentru principalele produse, producţia pe cap de locuitor în U.R.S.S. şi în statele capitaliste, considerînd numărul de locuitori după cum urmează :

— U.R.S.S. 203 milioane locuitori (1957) şi 245 mili. locuitori în următorii 15 ani.
— S.U.A. 168,1 milioane locuitori (1956)
— Anglia 51,2 milioane locuitori
— Franţa 43,6 milioane locuitori
— R.F.G. 52,8 milioane locuitori

Sarcina economică fundamentală de a depăşi în anii următori producţia pe cap de locuitor faţă de cea din S.U.A. nu va fi realizată simultan în toate ramurile industriei, căci în Uniunea Sovietică structura industriei este deosebită de cea a Statelor Unite. Pentru anumite produse, chiar în momentul de faţă producţia pe cap de locuitor este mai mare în U.R.S.S. decît în S.U.A. (producţia de turbă, nichel, crom, mangan, zahăr, grîu, orez, in, etc.) iar în următorii cîtiva ani, U.R.S.S. va atinge şi depăşi S.U.A. în ceea ce priveşte producţia pe cap de locuitor pentru cărbuni, minereuri de fier, ţesături de lînă, ciment ş. a.

În comparaţie cu producţia medie mondială pe cap de locuitor şi cu producţia medie a tuturor statelor capitaliste pe cap de locuitor, producţia pe cap de locuitor în U.R.S.S. ocupă încă din anul 1956 locul întîi pentru o serie de produse principale din care menţionăm :

Produsul	U.R.S.S. 1957	U.R.S.S. În următorii 15 ani	S.U.A. 1956	Anglia 1956	R.F.G. 1956	Franţa 1956
Minereuri de fier, kg	414	1 020—1 224	583	264	231	1 209
Cărbuni, kg . . .	2 276	2 653—3 061	2 849	4 406	4 349	1 234
Petrol, kg. . . .	483	1 429—1 633	2 106	—	69,3	28,9
Fontă, kg	182	306—347	410	270	330	264
Oţel, kg	251	408—490	622	410	439,4	307,3
Energie electrică, kWh	1 034	3 265—3 673	4 069	1 875	1 572	1 234
Zahăr, kg	22	37—41	12	11,9	22,7	32,1
Ciment, kg	143	367—449	321	252	388,3	255
Încălţăminte de piele, perechi . .	1,6	2,4—2,85	3,5	1,9	2,1	1,6



Evoluţia producţiei de coloranţi organici de sinteză în U.R.S.S. (t/an) 1942—1955.

Anul 1956	Lumea întreagă	Ţări capitaliste	U.R.S.S.
Producţia de energie electrică pe cap de locuitor, kWh . .	608	765	954
Producţia de oţel pe cap de locuitor, kg	103	113	242
Producţia de ciment pe cap de locuitor, kg.	85	104	124

Valorificarea nisipurilor petrolifere de suprafaţă în U.R.S.S.

Muntele Kirmaku, situat în apropierea localităţii Baku este constituit din straturi subţiri de argilă, alternate cu straturi groase de nisip impregnate cu ţiţei. Specialiştii din Baku au pus la punct un nou procedeu pentru extragerea de combustibili din acest zăcămînt ;

acesta constă din încălzirea într-o instalaţie specială a rocilor extrase, cu distilarea produselor petrolifere conţinute. În acest mod, din fiecare metru cub de rocă extras se obţin circa 150 kg benzină şi motorină.

* * *

Evoluţia producţiei de minereuri de cupru pe plan mondial

În tabela de mai jos se indică producţia de minereuri de cupru, exprimată în mii tone cupru conţinut.

	1953	1954	1955	1956
Lumea întreagă din care :	2 795,7	2 844,2	3 102	3 401,5
Finlanda	18,6	19,8	21,1	22,5
Suedia	13,5	13,2	13,0	16,7
Norvegia	13,0	14,0	14,0	14,0
R. P. F. Jugoslavia	35,3	35,0	33,0	31,8
R.F.G.	2,6	2,7	1,8	1,0
Spania	18,0	19,0	11,0	6,8
Turcia	23,8	25,2	23,6	
Japonia	58,9	66,3	71,1	
Congo Belgian	214,1	223,8	233,8	249,9
Rodezia	372,7	398,0	358,6	403,7
Uniunea Sud-Africană	36,1	42,3	65,0	43,9
S.U.A.	840,5	757,9	900,5	1 010,6
Canada	229,7	274,6	294,6	323,1
Chile	363,1	363,7	433,3	489,6
Mexic	60,1	54,8	54,7	60,1
Peru	35,4	38,4	42,0	44,3

Noi unităţi

La Ostrolenska, în R.P. Polonă, se află în curs de construcţie o nouă fabrică de celuloză şi hîrtie, care va intra în producţie pînă la sfîrşitul acestui an.

* * *

În sudul Africii, lîngă Johanesburg, uzina de amoniac de la Modderfontein îşi dublează capacitatea de producţie actuală de 70 000 t/an, folosind ca materie primă cărbuni inferiori din bazinul Transvaal. În paralel, se construieşte şi o uzină de uree, cu o capacitate de 110 000 t/an. Lucrările vor fi terminate în anul 1960 şi vor costa 10 milioane de dolari.

* * *

La Geelong — Australia — se construieşte anul acesta o instalaţie pentru regenerarea acidului sulfuric provenit de la rafinăriile de petrol, cu o capacitate de producţie de 100 t/zi. Produsul obţinut va fi utilizat la fabricarea superfosfatului.

* * *

În Siria s-a început construirea unei rafinării de petrol care este proiectată şi livrată de C.S.R. Costul acestei rafinării, este de aproximativ 15 milioane dolari, iar durata construcţiei este de 27 de luni.

* * *

În Austria se proiectează construirea unei rafinării de petrol cu o capacitate de prelucrare de 2,6 milioane t/an, care va valorifica şi gazele de cracare pe linie de mase plastice. Această rafinărie va intra complet în producţie după patru ani.

* * *

La sfîrşitul acestui an va fi pusă în funcţiune, în Peru, o uzină de azot, folosind ca materii prime gazele naturale. Această uzină — construită de grupul Montecatini — costă 7 milioane de dolari şi are următorul profil : 25 000 t/an azotat de amoniu, folosit ca îngrăşămînt şi alte 5 000 t/an folosite ca explosiv, 1 500 t/an acid azotic concentrat, 15 000 t/an sulfat de amoniu şi 1 000 t/an amoniac anhidru.

* * *

La Calcuta — India — va intra în funcţiune în anul acesta, o instalaţie de polietilenă de 3 500 t/an, iar lîngă Bombay, o altă instalaţie pentru acelaşi produs, cu o capacitate anuală de producţie de 2 700 t/an. Consumul intern de polietilenă este acum extrem de redus (circa 1 000 t/an) dar se prevede că în următorii 2—3 ani, el va atinge 4 000 t/an, ţinînd seama de multiplele, posibilităţi de utilizare a polietilenei.

* * *

În apropierea zăcămintelor de minereuri de cupru din Kazahstan se construieşte cel mai mare combinat pentru extracţia şi rafinarea cuprului, din U.R.S.S. În acelaşi ţinut există, de asemenea, zăcăminte uriaşe de minereuri de plumb, de zinc, de wolfram, de molibden şi de bismut, pentru care se construiesc instalaţii corespunzătoare în vederea obţinerii metalelor respective.

* * *

Lipsa din ce în ce mai acută de fenol din Anglia, datorită creşterii consumului acestuia într-un ritm mult mai accelerat decît cel al producţiei cocseriilor, a determinat construirea unei noi instalaţii de fenol acetonă pe procedeul cumen, la Grangemounth — Scoţia — în apropierea unei instalaţii de polietilenă care se află în curs de construcţie.

* * *

Ştiri din Italia

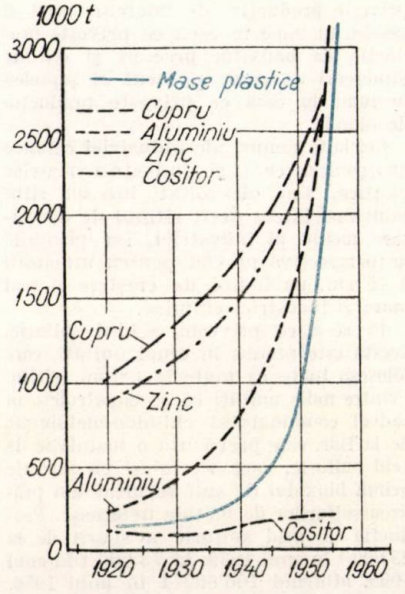
— În provincia Enna din Sicilia s-a descoperit recent o formaţie salină, pe o suprafaţă de 400 m², cuprinzînd trei straturi de săruri potasice exploatabile industrial, cu o grosime de 31 m.

— Noi zăcăminte de gaze naturale au fost detectate lîngă Bologhia, iar zăcămintele de lîngă Pavia debitează zilnic 80 000 m³ de gaze naturale. De asemenea, s-au descoperit şi în Sicilia gaze naturale, a căror exploatare se găseşte acum abia la început. Producţia de gaze naturale a Italiei a crescut de la 4 159 milioane m³ în anul 1955, la 7 447 milioane m³ în anul 1957. Cu căderile de apă existente şi cu valorificarea intensivă a zăcămintelor de gaze naturale recent descoperite, Italia îşi acoperă prin mijloace proprii, 42% din necesarul de energie, pentru restul de 58% recurgînd la import de combustibili. În acest sens, pe baza unei convenţii de colaborare cu Egiptul, Italia importă lunar din exploatările de la El Betayin şi Abu Rudeis, 50 000 t ţiţei, pe care-l prelucrează în rafinării proprii.

— Recent a fost descoperit la Pomezia, în apropiere de Roma, un zăcămînt de sulf a cărui rezerve sînt evaluate la cîteva zeci de milioane tone, considerat ca cel mai bogat zăcămînt de sulf din Italia, atît ca rezerve, cît şi din punct de vedere al concentraţiei. Noul zăcămînt mai prezintă şi marele avantaj că se află situat foarte aproape de suprafaţă.

— La Portovesme, în Sardinia, se construieşte o uzină pentru obţinerea zincului electrolitic, cu o capacitate de producţie de 15 000 t/an. Această uzină va folosi ca materii prime minereurile de zinc din subsolul insulei.

* * *



Evoluţia producţiei de mase plastice în comparaţie cu cea a metalelor neferoase, pe plan mondial

— La începutul acestui an a început să funcţioneze, la Parma, prima staţie de gaze lichefiate din petrol, destinate drept carburanţi pentru automobile. În cursul anului, pe teritoriul Italiei, se vor construi în total 50 de astfel de staţii de lichefiere.

* * *

Evoluţia industriei chimice în R.P.F. Iugoslavă

În raport cu anul 1939, industria chimică iugoslavă şi-a mărit — pînă în anul 1957 — capacitatea de producţie de patru ori, cu toate că distrugerile provocate de război au dus la situaţia că în anul 1946, producţia industriei chimice să nu atingă decît 60% din cea a anului 1939, aceasta în comparaţie cu creşterea producţiei industriale globale, care faţă de anul 1939 = 100, a atins în anul 1955 un indice de creştere de 242.

Adusă la nivelul antebelic încă din anul 1947, industria chimică iugoslavă a marcat indicii de creştere cei mai mari în ultimii ani, datorită atît creşterii capacităţii de producţie a instalaţiilor existente, cît şi construirii de peste 20 de noi unităţi în ultimii zece ani.

R.P.F. Iugoslavă deţine importante zăcăminte de minereuri de fier şi de metale neferoase, de cărbuni bruni şi de lignit, de calcar, de minereuri de crom, de mangan, de mercur, de bauxită, care — împreună cu resursele sale hidraulice — constituie premise favorabile dezvoltării unei puternice industrii chimice anorganice şi electrochimice. Cu toate acestea, în perioada dintre cele două războaie mondiale, Iugoslavia făcea parte din ţările cele mai înapoiate din Europa, în ceea ce priveşte nivelul dezvoltării industriei.

Acum însă, prin creşterea producţiei şi printr-o intensificare a exploatării miniere, R.P.F. Iugoslavia a ajuns să deţină locul al cincilea în lume în ceea ce priveşte producţia de mercur, locul al şaselea în lume în ceea ce priveşte producţia de bauxită, precum şi cea de minereuri de crom şi locul al şaptelea în lume în ceea ce priveşte producţia de plumb.

Celelalte ramuri ale industriei chimice anorganice, cum şi industria maselor plastice, s-au dezvoltat într-un ritm mult mai intens decît ritmul de dezvoltare mediu al industriei, iar planurile de perspectivă prevăd pentru următorii 4—5 ani, un indice de creştere şi mai mare al industriei chimice.

În ceea ce priveşte acidul sulfuric, acesta este produs în cinci unităţi, care folosesc toate ca materie primă, pirita. Printre noile unităţi ce se construiesc în cadrul combinatului chimico-metalurgic de la Bor, este prevăzută o instalaţie de acid sulfuric, care va folosi ca materie primă bioxidul de sulf rezultat din prăjirea sulfurilor de metale neferoase. Producţia de acid sulfuric a sporit de la 23 000 t în anul 1939, la 73 000 t în anul 1955, atingînd 106 662 t în anul 1956, respectiv 63 000 t în primul semestru al anului 1957. Cea mai mare fabrică de acid sulfuric este uzina Zorka din Sabaţ, care a fost construită în cea mai mare parte în anii de după război şi care, în afara acidului sulfuric, produce şi superfosfat (120 000 t/an), DDT, zinc electrolitic (11 000 t/an) acid clorhidric, acid clorsulfonic, derivaţi de arsen etc.

În ceea ce priveşte producţia de acid azotic, aceasta a început abia în anul 1955, prin construirea şi punerea în funcţiune a unei instalaţii de acid azotic la Goradze, care a produs 8 207 t în primul an de funcţionare şi 9 385 t în anul următor (1956).

Producţia de carbonat de sodiu este asigurată de fabrica de produse sodice construită la Lukavac, încă din anul 1893. Complet refăcută în anii de după război, producţia acestei uzine a atins 39 000 t în anul 1955, 68 463 t în anul 1956, respectiv 38 300 t, în primul semestru al anului 1955, faţă de 22 000 t cît s-au produs în întreg anul 1939. Creşterea capacităţii de producţie este asigurată de materii prime corespunzătoare, în R.P.F. Iugoslavă existînd zăcăminte imense de calcar de mare puritate, iar în ceea ce priveşte producţia de cocs, în timp ce pînă în anul 1952 acesta se importa în întregime, în 1955 producţia de cocs a atins 731 000 t, iar în 1957 peste 1 000 000 t.

Producţia de hidroxid de sodiu este realizată de trei instalaţii (două electrolitice şi una de caustificare) care au asigurat 30 675 t în anul 1955, 41 962 t în anul 1956, respectiv 20 600 t în primul semestru al anului 1957, faţă de 13 700 t cît s-au produs în întreg anul 1939.

În ceea ce priveşte producţia de carbid, aceasta a atins în anul 1939 55 000 t şi era asigurată de trei uzine: Dalmacia, Tvornika Dusika Ruse şi Electrohosna. După război, ultima instalaţie a fost trecută pe producţia de ferosiliciu, carbidul continuînd să se producă numai pe primele două instalaţii. De aceea, producţia de carbid a atins în anul 1955, 40 000 t, din care 10 000 t au fost exportate, iar în anul 1956, 45 000 t. În ultimii doi ani, două noi cuptoare de carbid au fost construite pentru a mări în continuare capacitatea de producţie, mărindu-se astfel disponibilul pentru export. Datorită acestor măsuri, în primul semestru al anului 1957, s-au produs peste 30 000 t carbid.

Independenţa economică în ceea ce priveşte electrozii pentru siderurgie cum şi feroaliajele a fost cîştigată în anii de după război, prin punerea în funcţiune de noi instalaţii la Sihenie, care produc feromangan, ferotungsten, silicomangan, ferosiliciu cum şi electrozi.

În ceea ce priveşte producţia de sulfat de cupru, R.P.F. Iugoslavă dispune de trei instalaţii a căror producţie totală variază după necesităţi. În anul 1956, s-au produs în total 27 100 t, iar în primul semestru al anului 1957, 20 000 t.

Producţia anuală totală de sare (de salină şi din apa mării) atinge în medie 150 000 t, diferenţa pînă la necesarul anual de 180 000 t fiind importată.

Producţia de îngrăşăminte minerale a crescut de la 72 800 t în anul 1938, la 94 000 t în anul 1953, pentru a atinge 209 800 t în anul 1955, 267 782 t în 1956, respectiv 171 846 t în primul semestru al anului 1957. Din sortimentele de îngrăşăminte produse, fac parte: superfosfatul, cianamida, sulfatul şi azotatul de amoniu. Întrucît în ultimii ani consumul de îngrăşăminte a fost mai mare decît producţia indigenă, s-a recurs la import; astfel numai în anul 1956 s-au importat aproape 400 000 t îngrăşăminte. Pentru a remedia această situaţie, cu sprijinul Uniunii Sovietice, a început construcţia de noi unităţi, care vor acoperi în anii care urmează, consumul sporit de îngrăşăminte. Printre noile unităţi ce se vor construi, menţionăm o uzină de superfosfat la Prahove în Bazinul Bor, cum şi uzinei de îngrăşăminte azotoase bazate pe lignit sau pe gaze naturale, cum şi pe subprodusele cocseriei de la Lukavăţ.

*

În ceea ce priveşte industria chimică organică, în afară de distilăriile de lemn şi de cuptoarele de carbid existente încă înaintea celui de al doilea război mondial, R.P.F. Iugoslavă nu dispunea pînă în ultimii ani de bazele de materii prime necesare dezvoltării acestei ramuri. Abia în anii de după război, prin dezvoltarea unei puternice industrii cocsochimice care asigură baza de materii prime în ceea ce priveşte hidrocarburile aromatice, cum şi prin creşterea masivă a producţiei de ţiţei şi de gaze naturale care au început practic tot în ultimii ani şi care asigură materiile prime în ceea ce priveşte hidrocarburile alifatice, s-au creat baze sănătoase pentru creerea unei industrii de sinteză organică. Pe linie cocsochimică, cocseria de la Lukavăţ, intrată în producţie, aşa cum s-a mai arătat, în anul 1955, a produs în anul 1956, 3 000 t benzen rectificat, 8 000 t gudroane, 1 000 t antracen brut şi 500 t naftalină brută. Cantităţi importante de hidrocarburi aromatice au fost obţinute şi în cocseria de la Zenita, producţia acestei cocserii fiind în continuă creştere în anii care urmează.

Pe linie de petrochimie, în afară de creşterea extracţiei de ţiţei, de la 1 100 t în anul 1939 la 450 000 t în anul 1957, capacitatea de prelucrare a petrolului s-a dezvoltat considerabil, cele trei mari rafinării de petrol de la Brod, Sisak şi Rieka însumînd peste 900 000 t anual; aceste rafinării lucrează în plin, valorificînd ţiţeiul indigen şi prelucrînd şi ţiţei din import. În afară de aceasta, în anul trecut a fost pusă în funcţiune o unitate de detergenţi de tip alchilsulfonaţi, urmînd ca în anii viitori industria petrochimică să se dezvolte în continuare.

În sectorul maselor plastice, policlorura de vinil ocupă primul loc. Producţia de polietilenă a crescut de la 3 300 t în anul 1955, la 6 948 t în anul 1956, respectiv la 3 920 t în primul semestru al anului 1957. Această producţie este asigurată de o singură unitate, amplasată la Split, care foloseşte ca materie primă acetilena din carbid.

V. I. SEMIȘIN : Lucrări practice de chimie generală *ed. II, traducere din limba rusă,*

Cartea este o completare a cursului de chimie generală și cuprinde un mare număr de lucrări practice de laborator, referitoare la bazele teoretice de chimie anorganică.

Se insistă, în special, asupra lucrărilor cu caracter cantitativ și asupra tehnicii chimiei experimentale. La descrierea lucrărilor de laborator se dau noțiuni teoretice, probleme de control și întrebări referitoare la capitolul respectiv.

Cartea se adresează studenților de la facultățile de chimie și, în general, chimiștilor și inginerilor chimiști.

MAX SOLOMON : „Viscozimetrie și elemente de teorie a viscozității".

Varietatea problemelor tehnice și de cercetare care se referă la mărimi reometrice impun familiarizarea fizicianului, a chimistului și a inginerului cu problemele legate de curgere.

De la industria și cercetarea lubrifianților minerali, a produselor alimentare sau a maselor plastice, pînă la cercetarea și industrializarea sticlei sau a aliajelor, problemele deformării permanente și remanente a substanțelor și a materialelor ocupă un loc central.

Lucrarea aduce acele elemente teoretice și practice strict necesare pentru familiarizarea cercetătorului și a tehnologului cu aceste probleme.

Punînd accentul pe măsurările viscozimetrice, lucrarea descrie cele mai multe aparate utilizate astăzi în lume, pentru determinările reometrice, expunînd atît teoria, cît și metodica lucrului cu aceste aparate.

Un capitol special este destinat problematicii reologicei.

M. IONESCU și S. GOGĂLNICEANU : Chimie generală (pentru biologie și agricultură).

Într-un domeniu în care literatura noastră de specialitate s-a străduit să satisfacă cerințele „Chimia Generală" de prof. dr. M. Ionescu și conf. dr. S. Gogălniceanu reprezintă în felul ei o noutate didactică, nu atît prin faptul că se adresează în special studenților din biologie și agricultură, cît prin aceea că rezolvă principial problema conținutului și a expunerii unui curs de chimie generală.

Cursul este împărțit în două mari capitole, care, în esență reprezintă disciplina numită „Chimie generală", avînd scopul de a lămuri bazele teoretice ale chimiei și aplicațiile acesteia în viața cotidiană, economică și în biologie.

Aceste capitole sînt :

1. Probleme introductive în studiul chimiei.

2. Probleme referitoare la studiul general al elementelor chimice și al combinațiilor lor. Primul capitol prezintă o expunere documentată și ușor accesibilă, iar al doilea capitol se deosebește de lucrările similare printr-o prezentare modernă a sa.

Relativ la aceasta, autorii afirmă în prefață că, fără a lua o atitudine față de diferitele probleme care fac obiectul unui curs, manual sau tratat, fără a afirma o anumită concepție în tratarea problemelor care fac obiectul unei lucrări, un autor nu poate aduce o contribuție reală și nu poate susține progresul științific.

Într-adevăr, studiul general al elementelor chimice este tratat pe grupe unitare, care, succedîndu-se, reflectă electronic periodicitatea proprietăților elementelor.

Este o concepție modernă care adaugă un plus de interes cursului.

Cursul are și unele mici lipsuri care nu scad cu nimic valoarea științifico-didactică a lucrării. Astfel, după ce studiază sistemul periodic al elementelor într-un subcapitol separat, autorii — la începutul capitolului al doilea — se ocupă de trei clasificări ale elementelor pe bază de electronică : N. Bohr W. Luder, și M. Ionescu*).

*) M. Ionescu : „Asupra clasificării periodice moderne a elementelor" recenzia următoare.

Ultimei, deși nu a fost omologată, i se acordă un spațiu credem, prea mare pentru un curs de facultate. La o asemenea extindere, puteau fi enunțate și lucrările de sistematizare ale sistemului periodic întreprinse de către savanții sovietici : I. P. Selinov, A. P. Znaico, S. G. Murasov, A. P. Faustov, S. Sciukarev și alții**) dintre care unele sînt extrem de interesante.

Pe de altă parte, s-a omis a se aminti de : aluminotermie, de descoperirea neutronului (Y. și F. Joliot-Curie, 1932), neutrinului (E. Fermi, 1933), mezonului (Yuckawa, 1935), antiparticulelor elementare, de neutronul nuclear și de ciclotron.

Se afirmă că „pilele nucleare prezintă avantajul că ocupă un spațiu foarte mic..." etc. (v. pag. 606) ceea ce nu corespunde realității.

În sfîrșit, ar fi fost bine să se indice mai multe utilizări ale izotopilor radioactivi, în agricultură și biologie, ca de exemplu : căi noi de cercetare a proceselor de fecunditate la plantele superioare, fecundarea asincronă cu polen marcat cu S^{35} și P^{32} etc.

Cu toate acestea, valoarea lucrării nu este afectată, deoarece scopul acesteia a fost atins, și anume, acela de a realiza un curs de chimie generală care se situează printre lucrările moderne de acest fel.

Cartea de față umple un gol în literatura științifică romînească și-i urmăm succesul cuvenit.

Stud. ing. R. Opreanu

M. IONESCU : Asupra clasificării periodice a elementelor

Întrucît studiile și cercetările Filialei Cluj a Academiei R.P.R. sînt, în general, destul de restrîns publicate, cu prilejul publicării recenziei anterioare, găsim oportun a prezenta cititorilor noștri și această lucrare a prof. Mircea Ionescu, deși mai de mult timp apărută (decembrie 1956), ea fiind deosebit de interesantă, atît prin forma modernă de expunere, cît mai ales prin faptul, că prezintă un nou model de clasificare periodică a elementelor, bazată pe structura lor electronică.

Autorul a folosit ideea lui W. Luder[1]), al cărui tablou este divizat în trei părți, care în ordine conțin : elementele reprezentative — formate din subgrupele principale *a* ale sistemului clasic —, elementele de tranziție — formate din subgrupele secundare *b* și pămînturile rare (lantanidele) al căror electron distinctiv se află pe al treilea nivel energetic.

Dacă din sistemul clasic de clasificare a elementelor separăm subgrupele *b* de subgrupele *a*, spațiul gol care rămîne în locul de inversiune al acestor subgrupe, demonstrează tocmai tranziția pe care elementele din subgrupa *b* o fac între elementele electropozitive și cele electronegative ale diviziunii elementelor reprezentative.

Caracterul incorect al elementelor din subgrupele *b* de intermediare, între elementele reprezentative și pămînturile rare, care rezultă din tabloul lui W. Luder, dispare complet în modelul prof. M. Ionescu, care așază cele trei mari diviziuni unele sub altele.

Astfel, elementele de tranziție (subgrupele *b*) se află așezate, întocmai ca în sistemul clasic, între elementele reprezentative și nu în afara lor, iar potențialul de ionizare și — implicit — caracterul electrochimic, apar ca niște însușiri continue ale fiecărei perioade.

După concepția autorului, elementele chimice s-ar împărți în *reprezentative*, caracterizate prin aceea că au electronul distinctiv în stratul periferic și *de tranziție*, care au electronul distinctiv într-un strat mai inferior, în funcție de ordinul căruia îi aparțin.

**) Acad. R. Ripan : „Legea periodicității a lui D. I. Mendeleev în cercetările savanților sovietici", Rev. de Chimie, nr. 5/1953.

[1]) W. Luder, Chemical Education, 1945, Tom. 22, pag. 221.

Astfel, propune ca pămînturile rare să fie numite „elemente de tranziție de ordinul al doilea" și le include sub formă de perioadă în sistem, permițînd în felul acesta o clasificare a comportării lor în raport cu celelalte elemente.

Prin aceasta, autorul se situează în contradicție cu I. Palmer[2]), care crede că elementele pămînturilor rare ar forma o grupă, ceea ce este complet greșit, deoarece electroafinitatea și bazicitatea oxizilor lor scad de la ceriu la casiopeiu, în loc să crească ca în orice grupă.

Noul sistem prezintă și o subtilitate chimică,

În noul model de clasificare, poziția — aparent artificială — a borului și a aluminiului deasupra grupei scandiului și nu a galiului, este perfect fondată din punct de vedere științific, datorită următoarelor concluzii empirice.

1. Aluminiul are un caracter electropozitiv mai puternic decît al galiului, în timp ce în grupele omoloage electropozitivitatea crește de sus în jos.

2. Aluminiul este un element cu valență fixă, în timp ce Ga, In, Tl dau combinații mono-, bi- și trivalente.

3. Caracterul electropozitiv al grupei scandiului este mai puternic decît al grupei galiului.

4. Dacă aluminiul ar fi așezat deasupra galiului și deoarece în perioade electroafinitatea crește de la dreapta spre stînga, ar însemna că Zn, Cu, Ni, Co, Fe, și Mn ar trebui să aibă valori mai ridicate ale electroafinității decît aluminiul, ceea ce este contrar realității experimentale.

5. Elementele din grupa scandiului, au de asemenea, valența fixă. Așadar, în sistemul de clasificare dat de prof. M. Ionescu, elementele sînt grupate în :

1. — Elemente zerovalente. 2. — Elemente reprezentative cu valența variabilă în mod discontinuu (mai ales electronegative) : *a*) F, Cl, Br, I, At ; *b*) O, S, Se, Te, Po, ; *c*) N ,P, As, Sb, Bi ; *d*) C, Si, Ge, Sn, Pb ; 3. — Elemente reprezentative cu valență fixă (mai ales electropozitive) : *a*) elemente pămîntoase (B, Al, Sc, Y, La, Ac), *b*) Elemente alcalino-pămîntoase (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) ; *c*) Elemente alcaline (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) ; 4. — Elemente de tranziție de ordinul I cu valența variabilă în mod continuu (mai ales electropozitive) *a*) Ga, In, Tl ; *b*) Zn, Cd, Hg ; *c*) Cu, Ag, Au, ; *d*) Fe, Co, Ni, Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd ; *e*) Mn, Tc, Re ; *f*) Cr, Mo, W, U ; *t*) V, Nb, Ta, Pa ; *h*) Ti, Zr, Hf, Th ; 5. — Elemente de tranziție de ordinul II cu valența variabilă în mod continuu (pămînturile rare) ; 6. — Elementele radioactive naturale și artificiale (Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, E, Fm, Mv, No *).

După părerea noastră, hidrogenul trebuia așezat în subgrupa I — principala — iar perioada I alăturată celorlalte, pentru ilustrarea unității sistemului periodic.

Acest sistem de clasificare periodică a elementelor reprezintă o lucrare reușită și interesantă, care se situează deasupra puținelor încercări de interpretare a sistemului periodic efectuate la noi în țară **).

Stud. ing. R. Opreanu

[2]) I. Palmer, Valence classical and modern, Cambridge 1956.

*) Elementul 102 — „Nobelium".

**) Amintim printre acestea „Classification des éléments — Relations entre le systhème périodique et les classifications chimiques dr. I. N. Longinescu, Journal de Chimie Physique, 1929.

DIN ACTIVITATEA A. S. I. T.

CICLUL DE DISCUȚII ASUPRA NOMENCLATURII POLIMERILOR

Comisia de polimeri din cadrul Secției de Chimie a Consiliului Central A.S.I.T. organizează un ciclu de discuții asupra nomenclaturii și definițiilor referitoare la domeniul polimerilor (mase plastice, cauciuc, fibre). Prin stabilirea acestei nomenclaturi se urmărește clarificarea relațiilor între diversele ramuri ale industriei de polimeri, cît și între acestea și industriile beneficiare.

Discuțiile, care vor avea loc în sala bibliotecii A.S.I.T. din Calea Victoriei nr. 118, se vor desfășura după următorul program :

Luni 3 martie, ora 18,30 — Noțiuni fundamentale.

Luni 7 aprilie, ora 18,30 — Noțiuni referitoare la materialele și operațiile de sinteză a polimerilor.

Luni 5 mai, ora 18,30 — Noțiuni referitoare la materialele și operațiile de preparare a amestecurilor.

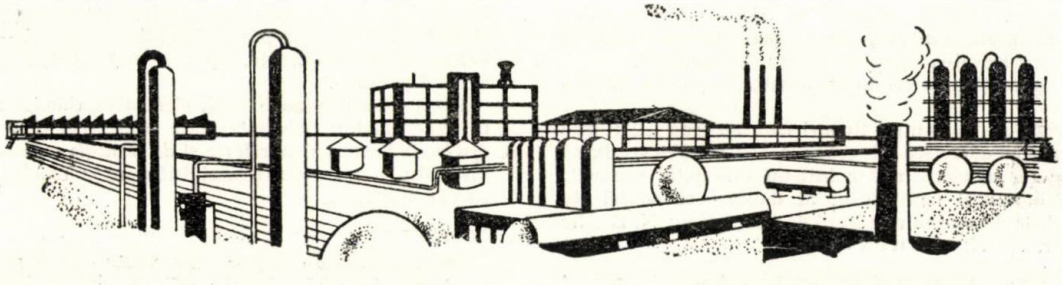
Luni 3 iunie, ora 18,30 — Noțiuni referitoare la operațiile de producere a semifabricatelor (calandrare, extrudere, turnare, acoperire prin întindere, gumare).

Luni 8 septembrie, ora 18,30 — Noțiuni referitoare la matrițe, comprimare, transfer, injecție și piese componente.

Luni 6 octombrie, ora 18,30 — Noțiuni referitoare la materialele, aparatura și operațiile de formare directă (comprimare, transfer, injecție).

Luni 3 noiembrie, ora 18,30 — Noțiuni referitoare la prelucrarea semifabricatelor și operații diverse (în afară de procesul de formare), reticulare cu agenți chimici sau fizici (radiații) plastisoli, organosoli etc.

Luni 8 decembrie, ora 18,30 — Noțiuni referitoare la procese de finisare, șlefuire, lustruire, vopsire, metalizare etc.



INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalațiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică pentru principalele produse chimice consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricație, capacitățile de producție minime economice, costul instalațiilor precum și principalele utilizări ale produselor obținute.

Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalație și ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

48. CIANAMIDA DE CALCIU $CaCN_2$

— prin reacția dintre azot și carbură de calciu, la temperaturi variind între 1 000 și 1 100°C; pentru coborîrea temperaturii de reacție la 600 — 800°C, se adaugă o cantitate mică de fluorină. Încălzirea în cazul cuptoarelor retortă se face cu ajutorul curentului electric, pînă la amorsarea reacției după care temperatura necesară se menține, datorită căldurii de reacție rezultate. Randament față de carbid 83—89%.

Capacitatea unei retorte variază între două și cinci t. Consumurile specifice de materii prime și utilități, pentru o tonă de cianamidă de calciu, cu 18% azot, sînt următoarele:

Carbură de calciu	700 kg
Azot	400 Nm^3
Fluorină	20 kg
Energie electrică	80 kWh

Utilizări: Peste 80% din producția de cianamidă este folosită ca îngrășămînt azotos, iar restul în industria de sinteză organică, la fabricarea unor compuși cianici și a unor produși macromoleculari.

Producția de cianamidă nu a marcat pe plan mondial, cu rare excepții, o creștere în ultimile decenii, deoarece sinteza amoniacului și dezvoltarea industriei îngrășămintelor azotoase pe această linie, a acoperit mereu cererile agriculturii prin linii tehnologice continue, de mare capacitate și cu un preț de revenire pe tona de azot, mai mic decît în cazul cianamidei. Din aceste motive, în unele țări, o parte din instalațiile de cianamidă au fost chiar dezafectate în timp ce în altele ele sînt menținute în stare de funcțiune, fără ca noi linii tehnologice să se fi construit în ultimii ani.

49. CLORUL — Cl_2

a) Prin electroliza clorurii de sodiu în soluție, cu obținerea în paralel a hidroxidului de sodiu în celule cu diafragmă sau în celule cu mercur.

În celulele cu diafragmă se folosește o diafragmă poroasă pentru a separa anodul de grafit de catodul de fier și pentru a evita reacția dintre clorul format la anod și hidroxidul de sodiu rezultat prin reacția dintre sodiul format la catod și apă.

În celulele cu mercur, acesta acționează drept catod și formează cu sodiul un amalgam care, într-o instalație anexă celulei — dezamalgamator — este descompus cu ajutorul apei, formîndu-se hidroxid de sodiu și hidrogen, mercurul regenerat reintrînd în circuit.

Caracteristicile principale pentru 13 dintre cele mai noi tipuri de celule, pentru o instalație cu o capacitate de producție de 100 t/zi Cl_2 sînt indicate în tabela 1.

Fiecare dintre tipurile indicate prezintă avantaje și dezavantaje, alegerea tipului celui mai potrivit de celulă fiind determinat de costul energiei electrice, de condițiile de calitate cerute pentru hidroxidul de sodiu, de mărimea instalației etc. În cele ce urmează se dă o comparație orientativă între cele două categorii principale de celule, luînd pentru fiecare în parte indici de consum medii; în ambele cazuri calculele sînt făcute pentru o instalație cu o capacitate de producție de 100 t/zi Cl_2:

	Celule cu diafragmă	Celule cu mercur
Sare, kg/t,Cl_2	1 590	1 540
Grafit kg/tCl_2	3,17	2,73
Carbonat de sodiu kg t Cl_2	5,9	—
Acid clorhidric (30%) kg/t Cl_2	1,36	20,5
Hidroxid de sodiu kg/t Cl_2	0,453	7,7
Mercur kg t Cl_2	—	0,163
Energie electrică kWh/t Cl_2	3 040	3 500
Abur kg/t Cl_2	4 600	480
Apă m^3/t Cl_2	112	12
Ore-om/t Cl_2	3,7	4,8

b) Prin tratarea clorurii de sodiu cu acid azotic de 40% la 60°C, cu formare de clor, azotat de sodiu și clorură de nitrozil. După reacție, se răcește soluția la 30°C, cînd cristalizează și este separat azotatul de sodiu. Gazele conținînd clorură de nitrozil sînt oxidate cu ajutorul oxigenului în prezența oxidului de aluminiu drept catalizator, la temperaturi variind între 300 și 400°C, cu formare de clor și bioxid de azot, acesta din urmă fiind trecut în acid azotic.

c) Prin oxidarea acidului clorhidric cu ajutorul bioxidului de mangan (procedeul Deacon).

e) Ca subprodus la obținerea metalelor alcaline prin electroliza clorurilor acestora în stare topită.

Utilizări: După oxigen, care — sub formă de aer — este gazul cel mai utilizat în industrie (consumul cel mai mare aparținînd proceselor de combustie), clorul este gazul industrial fabricat, cu cele mai multe utilizări, atît în tonaj, cît și ca număr de domenii. Dacă pînă acum două decenii clorul avea ca principale utilizări sterilizarea apei și albirea țesăturilor și a celulozei, astăzi, fără ca acest consum să scadă, principalul consumator de clor a devenit industria chimică, fapt pentru care instalațiile de electroliză nu se mai amplasează teritorial lîngă baza de materii prime, ci

în cadrul marilor uzini de produse organice, unde au devenit secţii anexe, iar hidroxidul de sodiu, ce constituia pînă acum 30 de ani produsul principal al electrolizei — clorul fiind de multe ori nevalorificat — a devenit un produs secundar greu de valorificat altfel decît ca materie primă pentru fabricarea carbonatului de sodiu cu ajutorul bioxidului de carbon.

Pe plan mondial, indicele anual mediu de creştere a producţiei de clor în ultimii 20 de ani, este de circa 12% şi coincide cu cel al industriei de sinteză organică, care a devenit principala consumatoare a acestui produs, iar în perspectivă dezvoltarea industriei clorului a devenit paralelă cu aceea a industriei de sinteză organică, deoarece clorul este folosit în următoarele fabricaţii care se află în continuă creştere :

— solvenţi cloruraţi : tricloretilena pentru degresarea metalelor, tetraclorura de carbon, clorura de metil, cloroformul ;

— fabricarea etilenoxidului prin etilenclorhidrină, procedeu ce acoperă 48% din producţia de etilenă, cum şi a propilenoxidului ;

— fabricarea dicloretilenei, ca intermediar în fabricarea clorurii de vinil ;

— fabricarea monoclorbenzenului, a cauciucurilor clorurate, a cloracrilaţilor şi a polistirenului clorurat ;

— insecticide : D.D.T., diclorbenzeni, hexaclorciclohexan, dieldrin, aldrin, 2,4-D, 2,4,5-T ;

— intermediari aromatici : fenol, anilină ;

— fabricarea titanului şi a zirconiului prin tetraclorurile respective ;

— fabricarea glicerinei sintetice din clorura de alil ;

— fabricarea acidului mono- şi tricloracetic ca intermediari ai toluenului clorurat, a triclorurii de fosfor, a hipocloritului de sodiu, a bioxidului de clor, ca agent oxidant în industria celulozei ;

— utilizarea ca agent de albire în industria textilă şi a celulozei ;

— utilizarea ca agent de sterilizare, a apei potabile ;

— la fabricarea acidului clorhidric, a hipocloriţilor şi a cloraţilor alcalini.

În ce priveşte alegerea procedeului celui mai economic pentru obţinerea clorului, evoluţia producţiei şi structura noilor instalaţii pot constitui singura concluzie şi aceasta numai orientativă, întrucît condiţiile locale şi de conjunctură determină soluţia optimă pentru cazul dat. Un singur lucru este cert, şi anume : atît în Europa, cît şi în S.U.A., se manifestă net tendinţa înlocuirii celulelor cu diafragmă prin cele cu mercur, fără a se renunţa definitiv la primele.

În Europa, în anul 1956, 85% din producţia de clor era asigurată de către celulele cu mercur, în timp ce în S.U.A. celulele cu mercur au asigurat 14,4% din totalul producţiei de clor în acelaşi an, faţă de 4,3% din totalul producţiei din anul 1946. Investiţiile efectuate în cursul anului 1957 duc la concluzia că anul acesta producţia de clor a Statelor Unite va fi acoperită de celule cu mercur în proporţie de 18,7%. Cauzele care au determinat această orientare generală spre celulele cu mercur sînt multiple, însă în puţine cuvinte trebuie spus că în acest tip de celule se obţine un hidroxid de sodiu mai concentrat şi mai pur şi că cheltuielile de fabricaţie sînt mai mici pe tona de produs finit decît în cazul celulelor cu diafragmă. La preţuri internaţionale, pe indici de consum medii, pentru o instalaţie cu o capacitate de producţie zilnică de 100 t Cl_2, considerînd că preţul tonei de hidroxid de sodiu trebuie să constituie 2/3 din preţul de vînzare al clorului, preţul de cost al tonei de clor în cazul celulelor cu mercur revine la 31,23$, iar în cazul celulelor cu diafragmă la 41,43 $/kg. Această diferenţă fiind determinată, în principiu, de costul purificării şi concentrării hidroxidului de sodiu obţinut în celulele cu diafragmă, întrucît pentru o tonă de Cl_2 şi 1,14 t hidroxid de sodiu, costul total al materiilor prime este de 21,61 $ pentru celulele cu diafragmă şi de 22,71 $ pentru celulele cu mercur. În ce priveşte costul instalaţiilor, pentru o instalaţie cu o capacitate de producţie de 100 t/zi Cl_2, acesta este în medie de 11 milioane de dolari, în cazul celulelor cu diafragmă şi de 12 milioane dolari în cazul celulelor cu mercur.

În privinţa mărimii instalaţiilor, acestea variază de la cîteva tone pînă la 300 t/zi pentru o linie tehnologică, tendinţa în noile instalaţii fiind de a folosi un număr minim de celule de sarcină maximă. În acest sens, un exemplu concludent îl constituie noua instalaţie de electroliză construită la Tavaux (Franţa), care foloseşte numai 48 de celule Solvay de 180 000 A fiecare, aşezate într-o clădire de patru etaje, cîte 12 celule pe etaj, aceste celule asigurînd o producţie zilnică de 250 t Cl_2. Costul investiţiilor pentru o instalaţie cu o producţie zilnică de peste 100 t clor este apreciat la 90—100 mii $ pe t/zi,în această sumă incluzîndu-se atît construcţiile, cît şi instalaţiile pentru purificarea saramurii şi pentru transformatorii electrici.

Capacitatea de producţie a cîteva ţări, în anul 1957, exprimată în tone de clor/zi, este următoarea :

Tabela 2

CAPACITATEA DE PRODUCŢIE ÎN ANUL 1957 ÎN CÎTEVA ŢĂRI, EXPRIMATĂ ÎN TONE DE CLOR/ZI

Tara	t/zi Cl_2	Instalaţia cea mai mare t/zi Cl_2	Tipul de celule folosit în instalaţia cea mai mare
Austria	79	40	Solvay
Belgia	140	110	Solvay V 50 45 000 A
Danemarca	15	15	Krebs 12 000 A
Finlanda	196	60	Krebs 36 000 A
Franţa	1 018	250	Solvay V 200 180 000 A
R.D.G.	422	140	diafragmă şi mercur
R.F.G.	1 948	260	mercur 40 000 A
Anglia	1 550	500	mercur
Italia	752	200	De Nora 14 Tb L 45 000 A
Olanda	395	145	Solvay V 100 90 000 A
Norvegia	105	60	Krebs
Suedia	440	180	Olson
Elveţia	85	30	Solvay V 40
S.U.A.	10 900	2 100	Hooker S 12 000 A

În ce priveşte celelalte procedee de obţinere a clorului, acestea nu asigură mai mult de 6,8% din producţia totală de clor. Procedeul *b* din clorura de nitrozil a fost aplicat într-o singură instalaţie industrială cu o capacitate de producţie de 55 t/zi Cl_2 şi, deşi investiţiile sînt mai mici decît în cazul electrolizei (o instalaţie de 100 t/zi Cl_2 costă circa patru milioane dolari), el nu a putut fi extins, datorită lipsei de debuşeu pentru azotatul de sodiu care rezultă ca subprodus.

Procedeul *c* de oxidare a acidului clorhidric, care rezultă în cantităţi din ce în ce mai mari în clorurările substitutive organice, este singurul procedeu cu tendinţe de dezvoltare în perspectivă, după cel electrolitic, datorită lipsei de debuşeu a acidului clorhidric care rezultă în asemenea proporţii. În ce priveşte clorul rezultat din electroliza clorurilor topite, producţia acestuia este determinată de dinamica de creştere a consumului de metale alcaline şi de magneziu şi nicidecum de consumul de clor.

Tabela 1

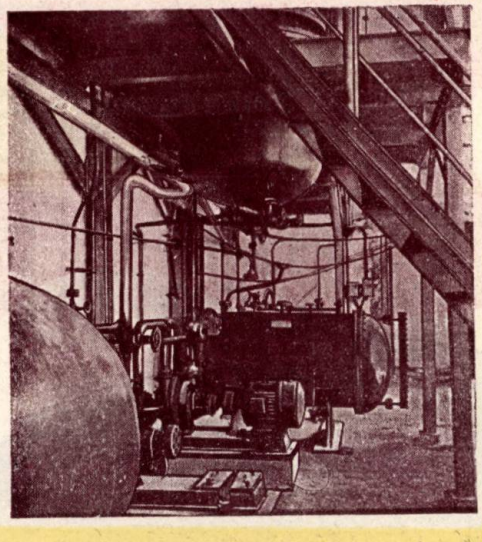
Denumirea celulei	Hooker diafragmă		Mathieson		Solvay		Uhde		BASF-Krebs		De Nora orizontal		De Nora vert.
Tipul celulei	S	S 3B	E 4	E 8	V 100	V 200	10 m²	20 m²			14 TGL	18 SGL	FAC 16
Numărul celulelor instalate	335	125	225	115	36	21	86	44	86	44	86	29	86
Numărul celulelor în funcțiune	330	123	220	110	35	20	84	42	84	42	84	28	84
Sarcina celulei, A	10 000	27 000	15 000	30 000	96 000	170 000	40 000	80 000	40 000	80 000	40 000	120 000	40 000
Sarcina maximă, A	13 000	30 000	20 000	34 000	110 000	190 000	50 000	100 000	50 000	100 000	50 000	150 000	50 000
Suprafața anodului, m²	10,2	20,4	4,0	6,0	17,31	28,86	9,7	19,3	11,1	21,8	11,36	29,1	21
Densitatea de curent pe anod, A/m²	980	1 330	3 750	5 000	5 550	5 890	4 125	4 150	3 600	3 660	3 520	4 120	1 900
Densitatea de curent pe catod, A/m²	980	1 330	3 720	4 750	5 330	5 580	4 000	4 000	3 460	3 480	3 350	3 690	1 900
Tensiunea medie pe celulă în sarcină normală, V	3,75	3,83	4,72	4,50	4,34	4,41	4,32	4,32	4 52	4,25	4,20	4,40	4,3
Tensiunea medie pe celulă în sarcină maximă, V	4,05	3,95	5,15	4,75	4,52	4,56	4,58	4,58	4,50	4,50	4,50	4,70	4,5
Randament de curent % (NaOH)	96		95		96		95—97		94—95		94—96		96—97
Randament de curent % (KOH)							92—94				92—94		94—96
Puterea pompei de mercur, kW	—		0,25	1,12	0,60	0,65	0,28	0,50	1,2	1,6	0,8		1,5
Consumul de curent pe tonă de clor în sarcină normală kWh	2 959	3 014	3 740	3 575	3 443	3 498	3 432	3 432	3 575		3 327	3 492	3 410
Consumul de curent pe tonă clor în sarcină maximă kWh					3 548	3 619	3641	3 641			3 575	3 740	3 575
Lățimea catodului, m	1,37	1,48	0,456	0,615	1,29	1,29	0,92	1,25	1,25	1,43	1,07	2,12	0,85
Lungimea catodului, m	1,52	1,65	8,8	10,2	13,96	23,6	10,87	16,0	9,40	16,20	11,20	14,40	0,83
Suprafața catodică, m²	10,2	20,4	4,03	6,30	18,0	30,44	10	20	11,56	23,0	12,0	30,5	21
Lățimea celulei, m	1,37	1,48	0,76	0,90	1,59	1,59	1,55	1,64	1,58	1,91	1,38	2,47	1,20
Lungimea celulei, m	1,52	1,52	10,6	12,2	16,55	25,85	12,33	17,58	12,8	19,7	12,2	16,0	1,10
Suprafața de podea pe celulă inclusiv anexa, m	6,9	7,8	19,8	23,7	29,8	46,6	32,0	58,0	33,0	53,0	30,2	65,0	13,50
Suprafața de podea pe t/zi Cl_2, m²	23,1	9,8	44,4	37,2	10,83	9,74	28,2	35,4	29,0	23,32	26,62	18,81	11,88

continuare

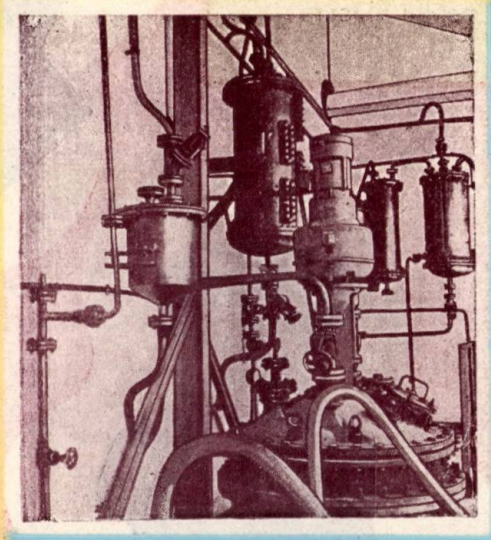
Tipul de dezamalgamator	. . . . .		vertical		orizontal		orizontal		orizontal		vertical		vertical
Aşezarea dezamalgamatorului	. . . . .		la capătul celulei		sub celulă		lateral		sub celulă		la capătul celulei		lateral celulei
Conţinutul în sodiu al amalgamului %	. . . . .		0,15		0,70		0,20–0,25		0,15		0,12–0,15		0,05–0,10
Construcţia celulei :													
fundul	beton		oţel neacoperit		oţel neacoperit		oţel neacoperit		oţel cauciucat		andesit		oţel cauciucat
părţile laterale	beton		oţel cauciucat		oţel cauciucat		oţel cauciucat		oţel cauciucat		andesit		oţel cauciucat
capacul	beton		oţel cauciucat		oţel cauciucat		oţel cauciucat		oţel cauciucat		cauciuc		cauciuc
Numărul anozilor de-a latul celulei			1		4	4	2	2 sau 3	2	2	3	6	3
Numărul anozilor pe celulă			22		108		74		52	162	42	18	48
Numărul legăturilor pe anod			2		1		1		1		2	2	1
Greutatea anozilor pe celulă, kg	365	680	436	640	2 830	6 050	1 270	2 540	1 500	2 840	1 500	4 060	1 000
Greutatea grafitului din dezamalgamator pe celulă, kg	. . . . .		89	136	364	600	91	182	250	395	365	820	300
Greutatea mercurului pe celulă, kg	. . . . .		865	1 410	2 100	3 320	1 270	2 550	1 460	2 650	1 460	3 650	1 040
Greutatea cuprului pe celulă, inclusiv barele conductoare, kg	. . . . .		. . .	910	1 870	3 100	1 280	3 640	2 050	4 100	1 180	3 650	400
Greutatea totală a celulei în funcţiune, kg	3 950	7 300	6 000	8 900	22 700	36 400	15 400	27 000	10 000	1 820	22 700	3 400	1 000
Viaţa anodului, luni (KOH)	. . . . .		. . . . .	. . . . .	6,4	9,6	7–8		8–9	8–9	12	10	7
Viaţa anodului, luni (NaOH)	12	10	10	7	8,0	12,0	11–12				14	12	8
Consum de grafit pe tona de KOH, kg	3,17		. . .	. . .	3,32	3,35	3,63		3,17		2,73		3,17
Consum de grafit pe tona NaOH, kg	2,73	2,13	2,4	2,4	3,7	3,86	2,27		2,27		2,27		2,73
Consumul de mercur/t Cl_2 kg	. . . . .		0,250		0,150		0,150–250		0,100–0,150		0,150–0,250		0,150–0,250
Conţinutul de H_2 în Cl_2 % (KOH)	0,3	0,2	. . .	. . .	1,5±0,5		0,6–1,0				0,5–1,0		0,1
Conţinutul de H_2 în Cl_2 % (NaOH)	0,3	0,2			0,5		0,2–0,6		0,45		0,2–0,5		0,1
Concentraţia clorului uscat % (NaOH)			97		98,5		99,0±0,2		98,5		99		99

INTREPRINDEREA DE UTILAJ CHIMIC

bucuresti



Execută aparataj pentru industria chimică



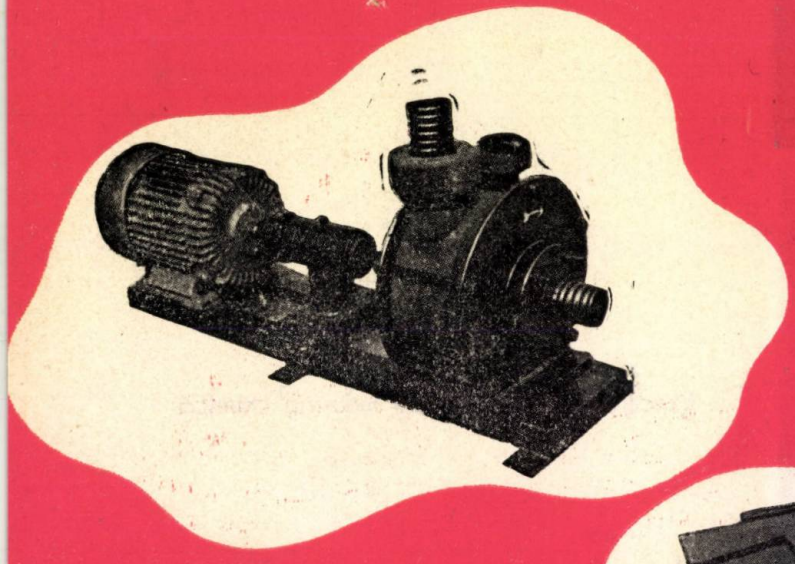
Autoclave
Schimbătoare de căldură
Distilatoare
Reactoare etc.
din oțel inoxidabil, cupru nichel, aluminiu și oțel, pentru presiuni medii și mari.

Robinete și armături diverse din V2A, fontă, plumb, bronz.

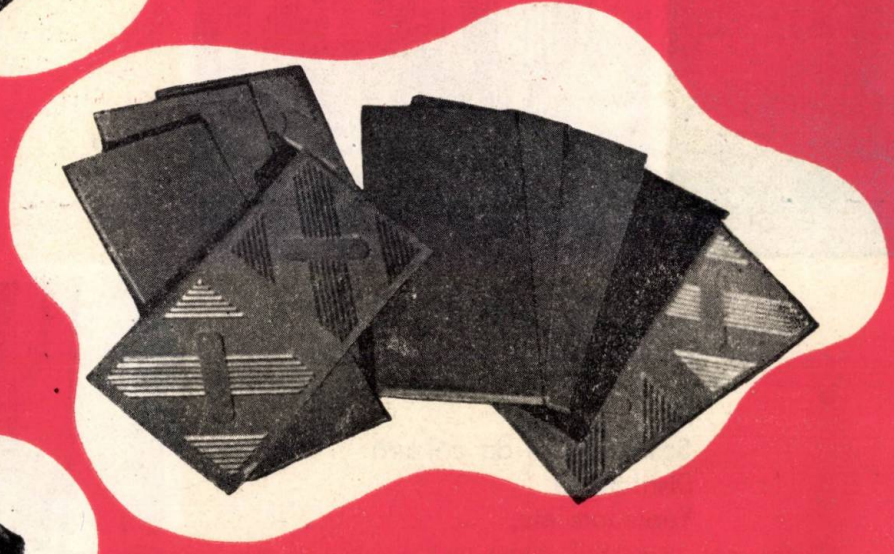
INTREPRINDEREA DE UTILAJ CHIMIC „BUCUREȘTI"

Șoseaua Viilor nr. 33 — Raion N. Bălcescu — Telefon 5.34.03, 5.08.19

INTREPRINDEREA ANTICOROZIV



Pompă centrifugală de grafal



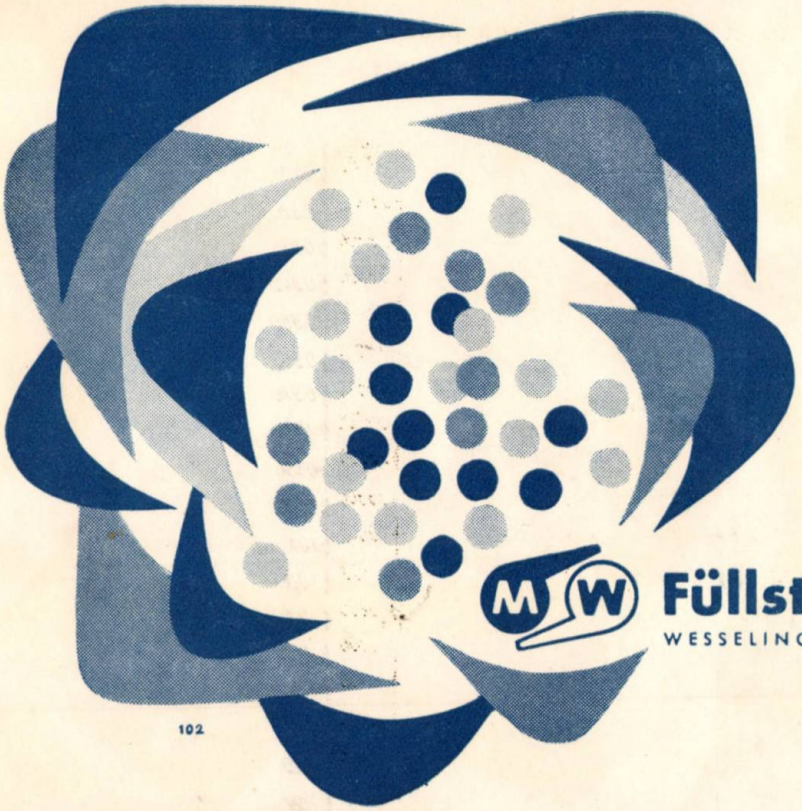
Plăci de grafinert pentru placare

Robinet de grafinert

INTREPRINDEREA „ANTICOROZIV"

BUCUREȘTI — RAIONUL TUDOR VLADIMIRESCU
ȘOSEAUA VITAN Nr. 112, — TELEFON 9.75.88

EXECUTĂ INSTALAȚII COMPLETE DIN MATERIALE NEFEROASE, REZISTENTE ÎN MEDIILE DE ACID, PRECUM ȘI PROTECȚII ANTICOROZIVE



materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOWIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

MW Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN · WESTDEUTSCHLAND

102

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **St. Lupan**, redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuș**, — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, — membru corespondent al Academiei R.P.R. și laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Nomogramă pentru calculul analizelor de sulfat feros ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)

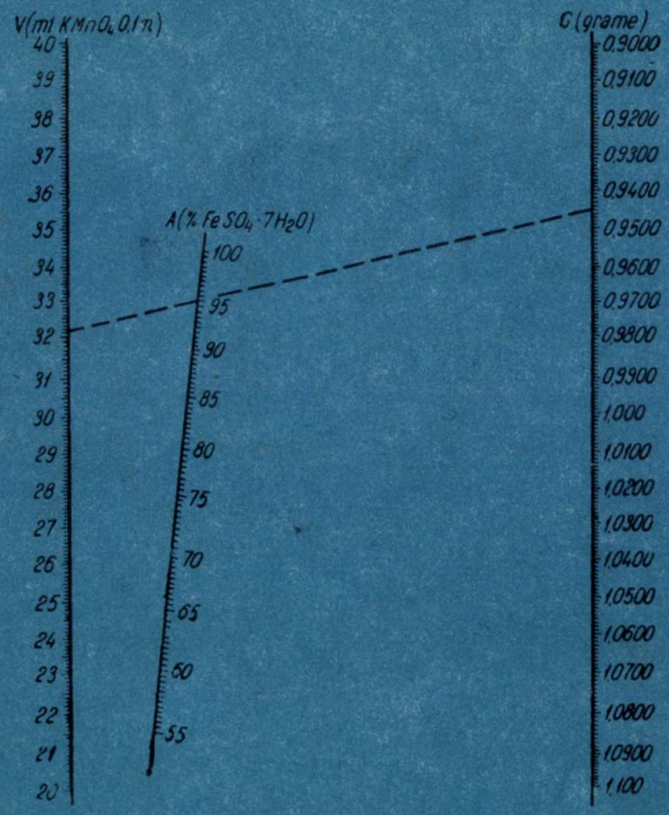
Dr. O. FREHDEN și ing. SARA HELLER

Formula de calcul :

$$A = \frac{0{,}027802 \times V}{G} \cdot 100 = \frac{2{,}7802\ V}{G}$$

în care :

A este conținutul în sulfat feros ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) în % ;
V — ml 0,1 n soluție de $KMnO_4$ folosiți pentru titrare ;
G — cantitatea de sulfat feros cîntărită pentru analiză (grame).



Exemplu :

Se cîntăresc 0,9450 g de sulfat feros.
Proba se titrează cu soluție $KMnO_4$ 0,1 n și se folosesc pentru titrare 32,3 ml.
Se unește punctul 32,3 de pe scala V cu punctul 0,9450 de pe scala G.
Se citește pe scala A 95 % conținut în sulfat feros ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei, și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R. P. R. — Redacția : București str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon. 3.57.28. și 3.07.30. Administrația și Casieria : Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A.S.I.T. din întreaga țară precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament : Consiliul Central A.S.I.T. 071012 DOC B.R.P.R. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri lei 30 anual. Prețul unui exemplar 5 lei

C. 450 — Întreprinderea Poligrafică nr. 3 București

Lei 5

E 1446
KAT

REVISTA DE CHIMIE

REFERALVA

REFERATE
ŞI
COMUNICĂRI
PENTRU
CONFERINŢA
CHIMIŞTILOR ANALIŞTI
DIN
R. P. R.

BUCUREŞTI
1958

6
iunie 1958

REVISTA DE CHIMIE

ANUL IX Nr. 6 IUNIE 1958

Pentru a introduce în laboratoarele institutelor şi uzinelor noastre metodele moderne de analiză la nivelul actual al tehnicii mondiale de control analitic, Secţia de Chimie — Comisia de Chimie analitică — a Consiliului Central A.S.I.T. organizează Conferinţa chimiştilor analişti din R.P.R.

Comunicările vor fi prezentate în cinci secţii, şi anume:

— Secţia de analize chimice anorganice.

— Secţia de analize fizico-chimice anorganice.

— Secţia de analize chimice organice.

— Secţia de analize fizico-chimice organice.

— Secţia de analize polarografice.

Prezentăm în acest număr o parte din cele 80 de referate care vor fi susţinute în cadrul acestei consfătuiri, pentru a fi cunoscute — din timp — participanţilor şi a permite discuţii cît mai ample în cadrul lucrărilor Conferinţei.

SUMAR

A. Constantinescu, Zece ani de la actul istoric al naţionalizării 297

* * * Perspectivele de dezvoltare ale industriei chimice sovietice 299

E. Popper, L. Popa, V. Iunie şi L. Roman, O nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea cadmiului cu alilmonoamida acidului hidrazin-*N*, *N'*-bistiocarbonic. Nota II. 300

E. Popper, L. Popa, V. Iunie şi L. Roman, O nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea cadmiului cu un reactiv din clasa mercaptanilor. Nota III. 302

D. Ceauşescu şi F. Pîrvu, O metodă manganometrică indirectă pentru determinarea nitraţilor în apă. 305

V. Bărcănescu, E. Potamian şi V. Bartos, Dozarea impurităţilor în seleniul industrial . 307

F. Heltai şi E. Beke, Determinarea volumetrică a bioxidului de siliciu din cuarţită şi carbură de siliciu 311

O. Frehden şi Gh. Ionescu, Analiza rapidă a amestecurilor sulfonitrice în vederea controlului fabricaţiei 311

Gh. Giţă, Standardizarea tehnicii analizei termice diferenţiale 313

V. Bărcănescu şi H. Minasian, Dozarea borului în siliciu 316

G. Pitulescu, Determinarea colorimetrică a micilor cantităţi de bor cu carmin 318

E. Cazacu şi P. Tudor, Metode de analiză stilometrică aplicate în turnătorie şi recepţia materialelor 320

Fl. Popea şi L. Bădiceanu, Dozarea colorimetrică directă a urmelor de argint în prezenţa altor cationi 323

T. N. Dumitru, Determinarea ionului de clor în soluţii tulburi şi puternic colorate 325

A. Radu, Dozarea urmelor de taliu 326

Gh. Pavlovschii şi Ch. Hera, Fenomenul de adsorbţie ca mijloc de cercetare analitică. . . . 328

M. Sterescu şi N. Keim, Identificarea şi estimarea cuprului şi a cobaltului în prezenţa cantităţilor mari de fier, prin cromatografie pe hîrtie 329

A. Miss şi T. Evsicov, Dozarea rapidă a acetatului de vinil din produsul brut 330

A. Miss şi A. Arsene, Dozarea acidului metilen-bis-tioglicolic 331

O. Frehden şi M. Beclereanu, Contribuţii la dozarea acetilenei din carbid 333

J. Brandsch, Analiza unui amestec de baze piridice prin cromatografie pe hîrtie 334

M. Bercovici, Dozarea fluorometrică a vitaminei B_2 din preparatele indigene, în prezenţa celorlalte vitamine 335

N. Popovici, R. Simionovici, M. Sterescu, C. Ţitei, S. Arizan, N. Keim, M. Popa şi V. Tamaş, Dozarea morfinei din capetele de mac şi fazele intermediare în cursul procesului de extracţie, aplicat la fabrica „Taninul Maramureşului" 337

Al. Sauciuc, W. Untermann, G. Caracuiacu şi R. Toma, Dozarea simultană a clortetraciclinei şi a tetraciclinei în amestec 339

A. Cioară şi L. Cariadi, Dozarea polarografică sărurilor solubile din argile 342

C. Perovici şi A. Dimitriu, Dozarea oxigenului şi a bioxidului de carbon polarografic 344

C. Liteanu, Determinarea punctului de echivalenţă în titrarea potenţiometrică 346

5.4.3.3

MŰSZAKI KÖNYVTÁR BUDAPEST 1883

С целью лучшего ознакомления с достижениями нашей страны в области внедрения новейших аналитических методов и нынешним положением мировой техники аналитического контроля, а также для широкого освещения возможностей, которыми располагает аналитическая химия для повышения технического уровня других промышленных отраслей, Отделение химии — Комиссия по аналитической химии при Центральном Совете АСИТ организуе. Конференцию химиков аналитиков РНР.

На совещании будут представлены доклады научно-технического характера, отражающие отечественные и зарубежные достижения, представляющие интерес в условиях румынской промышленности, а также ряд сообщений, являющихся результатом оригинальных работ или разработки уже изучаемых проблем.

Сообщения будут представлены в пяти Отделениях, а именно;

— отделение неорганических химических анализов;
— отделение неорганических физико-химических анализов;
— отделение органических химических анализов;
— отделение органических физико-химических анализов:
— отделение полярографических анализов.

В настоящем номере приводятся некоторые из 80 докладов, которые будут представлены на этом совещании, с целью своевременного ознакомления участников и предоставления им возможности широко обсуждения работ конференции.

СОДЕРЖАНИЕ

А. Константинеску: Десять лет со дня исторического акта национализации 297

. . . Перспективы развития советской химической промышленности 299

Е. Поппер, Л. Попа, В. Юние и Л. Роман: Новый скоростной гравиметрический метод определения кадмия алилмоноамидом гидразин — N, N′ — бистиокарбоновой кислоты. Заметка II. 300

Е. Поппер, Л. Попа, В, Юние и Л. Роман: Новый скоростной гравиметрический метод определения кадмия реагентом из класса меркаптанов. Заметка III 302

Д. Чаушеску и Ф. Пырву: Косвенный манганометрический метод определения нитратов в воде 305

В. Барканеску, Е. Потамян, В. Бартош: Определение примесей в промышленном селении 307

Ф. Хелтай и Е. Беке: Волюметрическое определение двуокиси кремния в кварците и карбиде кремния 311

О. Фреден и Г. Ионеску: Скоростной метод анализа серноазотных смесей при производственном контроле 311

Г. Гыца: Стандартизация техники дифференциального термического анализа 313

В. Барканеску и Х. Минасиан: Определение бора в кремнии. 316

Г. Питулеску: Колориметрическое определение кармином небольших количеств бора . 318

Е. Казаку и П. Тудор: Метод стилометрического анализа, применяемый в литейных цехах и при приемке материалов 320

Ф. Попеа и Л. Бадичану: Непосредственное колориметрическое определение следов серебра при наличии других катионов. . . 323

Т. Думитру: Определение иона хлора в мутных и сильно окрашенных растворах. . . 325

А. Раду: Определение следов таллия . . 326

Г. Павловскийи К. Хера: Явление адсорбции как способ аналитического исследования 328

М. Стереску и Н. Кейм: Определение и оценка меди и кобальта при наличии значительных количеств железа посредством хроматографии на бумаге 329

А. Мисс и Т. Эвсиков: Скоростное определение винилацетата в сыром продукте 330

А. Мисс, А. Арсене: Определение метилен-бис-тиогликоловой кислоты 331

О. Фреден и М, Беклеряну: К вопросу определения ацетилена в карбиде 333

И. Брандш: Анализ смеси пиридиновых основ с помощью хроматографии на бумаге 334

М. Беркович: Фторометрическое определение витамина B_2 в местных препаратах, при наличии остальных витаминов 335

Н. Попович, Р. Симионович, М. Стереску и К. Тицей: Методы определения морфина в маковых головках и промежуточных фазах процесса экстрагирования, применяемые заводом „Танинул Марамурешулуй” 337

Ал. Саучук, В. Унтерман, Г. Караку-лаку и Р. Тома: — Одновременное определение хлортетрациклина (ауреомицина) и тетрациклина в смеси 339

А. Чоара и Л. Кариади: Полярографическое определение растворимых солей в глинах 342

К. Перович и А. Димитриу: — Полярографическое определение кислорода и углекислоты 344

К. Литяну: Определение эквивалентной точки при потенциометрическом титровании . 346

Zwecks Einführung der modernen Bestimmungsmethoden beim heutigen Stand der Welttechnik auf dem Gebiet der analytischen Kontrolle in die Laboratorien unserer Forschungsinstitute und Werke veranstaltet die Abteilung für Chemie — Kommission für analytische Chemie — des Zentralrates A.S.I.T., eine Tagung der Analytiker-Chemiker der R.V.R.

Die Vorträge werden in fünf Abteilungen gehalten, u.z.:

— Abteilung für anorganische analytische Chemie.
— Abteilung fur anorganische physikalisch-chemische Analysen.
— Abteilung für organische analytische Chemie.
— Abteilung für organische physikalisch-chemische Analysen.
— Abteilung für polarographische Analysen.

In dieser Nummer unserer Zeitschrift werden einige der 80 Referate der Tagung dargelegt, um sie den Teilnehmern im voraus bekannt zu machen und weitgehende Diskussionen im Laufe der Arbeiten der Tagung zu ermöglichen.

INHALTSVERZEICHNIS

A. Constantinescu, Zehn Jahre seit dem historischen Akt der Volksenteignung . . 297

* * * Perspektiven der Entwicklung der sowjetischen chemischen Industrie . . . 299

E. Popper, L. Popa, V. Iunie und L. Roman, Eine neue gravimetrische Methode für die Schnellbestimmung von Cadmium mit dem Alilmonoamid der Hidrazin-*N*,*N*'-bis-thiocarbonsäure. II-te Notiz. 300

E. Popper, L. Popa, V. Iunie und L. Roman, Eine neue gravimetrische Methode für die Schnellbestimmung von Cadmium mit einem Reagenz der Marcaptan-Klasse. III-te Notiz. 302

D. Ceauşescu und F. Pîrvu, Eine indirekte manganometrische Methode für die Bestimmung der Nitrate in Wasser 305

V. Bărcănescu, E. Potamian und V. Bartos: Bestimmung der Verunreinigungen im technischen Selenium. 307

F. Heltai und E. Beke, Volumetrische Bestimmung von Silica in Quarzit und Siliciumkarbid 311

O. Frehden und Gh. Ionescu, Eine neue Schnellmethode für die Analyse des Schwefel — und Salpetersäuregemisches 311

Gh. Giţă, Standardisierung der thermischen Differentialanalysentechnik 313

V. Bărcănescu und H. Minasian, Bestimmung von Bor in Silicium 316

G. Pitulescu, Kolorimetrische Bestimmung von kleinen Mengen Bor mit Karmin 318

E. Cazacu und P. Tudor, Stylometrische Bestimmungsmethode mit Anwendung in der Giessereitechnik und Materialprüfung 320

Fl. Popea und L. Bădiceanu, Direkte kolorimetrische Bestimmung der Spuren von Silber in Gegenwart anderer Kationen 323

T. N. Dumitru, Bestimmung des Cl-Ions in trüben und stark gefärbten Lösungen 325

A. Radu, Bestimmung der Spuren von Thallium 326

Gh. Pavlovschii und Ch. Hera, Die Adsorbtionserscheinung als Mittel für analytische Forschungen. 328

M. Sterescu und N. Keim, Der Nachweis und die Bestimmung von Kupfer und Cobalt in Gegenwart von grossen Mengen Eisen mittels Papierchromatographie 329

A. Miss und T. Evsicov, Schnellbestimmung von Vinylacetat aus dem Rohprodukt 330

A. Miss und A. Arsene, Bestimmung der Methylen-bis-thioglykolsäure 331

O. Frehden und M. Beclereanu, Beiträge zur Acethylenbestimmung aus Carbid 333

J. Brandsch, Analyse eines Gemisches von Pyridinbasen mittels Papierchromatographie 334

M. Bercovici, Fluorometrische Bestimmung des Vitamins B_2 im Neotimpanal 335

N. Popovici, R. Simionovici, M. Sterescu C. Ţitei, S. Arizan, N. Keim, M. Popa und V. Tamaş, Bestimmungsmethoden für Morphin in Mohnköpfen und Zwischenphasen des Extraktionsprozesses, die in der Fabrik „Taninul Maramureşului" angewendet werden 337

Al. Sauciuc, W. Unterman, G. Caracula cu und R. Toma, Gleichzeitige Bestimmung von Gemischen aus Chlortetracyclin (Aureomycin) und Tetracyclin 339

A. Cioară und L. Cariadi, Polarographische Bestimmung der löslichen Salze in Ton 342

C. Perovici und A. Dimitriu, Polarographische Bestimmung von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxyd. 344

C. Liteanu, Bestimmung des Aequivalenzpunktes bei der potentiometrischen Titration 346

En vue de l'introduction des méthodes modernes d'analyse au niveau actuel de la technique mondiale du contrôle analytique, dans les laboratoires de nos instituts de recherches et des usines, la Section de Chimie — Commission de Chimie Analytique du Conseil Central A.S.I.T. organise une Conférence Nationale de chimistes-analystes.

Les référats seront présentés dans 5 sections :

— Section de chimie analytique anorganique.
— Section d'analyses physico-chimiques anorganiques.
— Section de chimie analytique organique.
— Section d'analyses physico-chimiques organiques.
— Section d'analyse polarographique.

Dans ce numéro de notre journal, nous publions un nombre des 80 référats qui seront présentés à cette Conférence en vue de les faire connaître, d'avance, aux participants, qui auront ainsi la possibilité de les discuter amplement au cours des travaux de la Conférence.

SOMMAIRE

A. Constantinescu, Dix années depuis l'acte historique de la nationalisation. . 297

* * * Les perspectives de développement de l'industrie chimique soviétique . . . 299

E. Popper, L. Popa, V. Iunie et L. Roman, Une nouvelle méthode gravimétrique rapide pour le dosage du cadmium à l'aide de l'alylmonoamide de l'acide hydrazin-*N*, N'-bistiocarbonique. II-ème note. 300

E. Popper, L. Popa, V. Iunie et L. Roman, Une nouvelle méthode gravimétrique rapide pour le dosage du cadmium avec un réactif du type mercaptane . III - ème note. 302

D. Ceauşescu et F. Pîrvu, Une méthode manganométrique indirecte pour la détermination des nitrates dans l'eau. 305

V. Bărcănescu, E. Potamian et V. Bartos, Dosage des impurités dans le sélénium technique 307

F. Heltai et E. Beke, Dosage volumétrique de la silice dans la quarzite et dans la carbure de silicium 311

O. Frehden et Gh. Ionescu, Une nouvelle méthode rapide pour l'analyse du mélange sulfonitrique 311

Gh. Gîţă, La standardisation de la technique de l'analyse thermique differentielle 313

V. Bărcănescu et H. Minasian, Le dosage du bore dans le silicium 316

G. Pitulescu, Dosage colorimétrique des petites quantités de bore à l'aide de carmin. 318

E. Cazacu et P. Tudor, Méthode d'analyse stylométrique appliquée dans la fonderie et la réception des matériaux. 320

Fl. Popea et L. Bădiceanu, Dosage colorimétrique indirect des traces d'argent en présence d'autres cations 323

T. N. Dumitru, Determination du ione Cl^- dans les solutions troubles et intensement colorées . . . 325

A. Radu, Dosage du thallium en traces 326

Gh. Pavlovschii et Ch. Hera, Le phénomène d'adsorbtion comme moyen de recherche analytique 328

M. Sterescu et N. Keim, L'identification et la détermination du cuivre et du cobalt en présence des grandes quantités de fer, par chromatographie sur papier 329

A. Miss et T. Evsicov, Le dosage rapide de l'acétate de vinyl dans le produit brut 330

A. Miss et A. Arsene, Dosage de l'acide methylen-bisthioglicolique 331

O. Frehden et M. Beclereanu, Contributions au dosage de l'acèthylène provenant du carbide . . 333

J. Brandsch, Analyse d'un mélange de bases pyridiques par chromatographie sur papier. 334

M. Bercovici, Le dosage fluorométrique de la vitamine B_2 dans le neotimpanal 335

N. Popovici, R. Simionovici, M. Sterescu, C. Ţitei, S. Arizan, N. Keim, M. Popa et V. Tamaş, Méthodes de dosage de la morphine dans les capsules de pavot et les phases intermediaires du procès d'éxtraction, appliquées à la fabrique „Taninul Maramureşului" . . 337

Al. Saciuc, W. Untermann, G. Caraculacu et R. Toma, Le dosage concomitent du mélange de chlortétracycline (auréomycine) et tetracycline 339

A. Cioară et L. Cariadi, Le dosage polarographique des sels solubles dans les argiles. . . . 342

C. Perovici et A. Dimitriu, Le dosage polarographique de l'oxygène et du bioxide de carbon 344

C. Liteanu, Determination du point d'équivalence dans la titration potentiométrique 346

In view of introducing in the laboratories of our research institutes and plants the modern analytical methods at the actual stage of the world technique for analytical control, the Section of Chemistry — Analytical Chemistry Commission of the Central Council A.S.I.T. organises the National Conference of the analytical chemists.

The reports will be presented in five sections :

— Section for inorganic analytical chemistry.
— Section for inorganic physical-chemical analysis.
— Section for organic analytical chemistry.
— Section for organic physical-chemical analysis.
— Section of polarographic analysis.

We present in this number of our journal some of the 80 reports which will be sustained, in order to notice them before to the participants, so that they could be largely discussed during the Conference.

CONTENTS

A. Constantinescu, Ten years from the historical act of the nationalisation . . 297

* * * Perspectives of development of the soviet chemical industry 299

E. Popper, L. Popa, V. Iunie and L. Roman, A new gravimetric method for the rapid determination of cadmium with the alylmonoamide of the hydrazin-*N*,*N*'-bistiocarbonic acid. IInd Note 300

E. Popper, L. Popa, V. Iunie and L. Roman, A new gravimetric method for the rapid determination of cadmium with a reagent of the mercaptane type. IIIrd Note. 302

D. Ceaușescu and F. Pîrvu, A manganometric indirect method for the determination of nitrates in water. 305

V. Bărcănescu, E. Potamian and V. Bartos, Determination of impurities in industrial selenium 307

F. Heltai and E. Beke, Volumetric determination of silica from quarzite and silicon carbide 311

O. Frehden and Gh. Ionescu, A new rapid method for analysing the sulfonitric mixture . . . 311

Gh. Giță, Standardisation of the differential thermic analysis technique 313

V. Bărcănescu and H. Minasian, Determination of boron in silicon 316

G. Pitulescu, Colorimetric determination of small amounts of boron with carmin. 318

E. Cazacu and P. Tudor, Method of stylometric analysis, applied in casting and materials reception 320

Fl. Popea and L. Bădiceanu: Direct colorimetric determination of silver in traces in presence of other cations 323

T. N. Dumitru, Determination of the ion Cl^- in turbid and strong coloured solutions 325

A. Radu, Determination of thallium in traces . . 326

Gh. Pavlovschii and Ch. Hera, The adsorbtion phenomenon as a mean of analytical research 328

M. Sterescu and N. Keim, The identification and determination of copper and cobalt in presence of great amounts of iron, by paper chromatography 329

A. Miss and T. Evsicov, The rapid determination of vinyl acetate from the raw product. . . 330

A. Miss and A. Arsene, Determination of the methylen-bistioglicolic acid 331

O. Frehden and M. Beclereanu, Contributions to the determination of acethylene obtained from carbide 333

J. Brandsch, The determination of a mixture of pyridinic bases by paper chromatography. 334

M. Bercovici, Fluorometric determination of vitamine B_2 from neotimpanal. 335

N. Popovici, R. Simionovici, M. Sterescu C. Țitei S. Arizan, N. Keim, M. Popa and V. Tamaș Determination methods of morphine from the poppy cloves and the intermediate phases of the extraction process, used at the plant „Taninul Maramureșului" 337

Al. Sauciuc, W. Unterman, G. Caraculacu and R. Toma, Simultaneous determination of mixed chlortetracycline (aureomycine) and tetracycline 339

A. Cioară and L. Cariadi, Polarographic determination of soluble salts from clays. 342

C. Perovici and A. Dimitriu, Polarographic determination of oxygen and carbon dioxide. . . . 344

C. Liteanu, Determination of equivalence point at the potentiometric titration 346

UN DECENIU DE LA ACTUL ISTORIC AL NAȚIONALIZĂRII

Ing. A. Constantinescu
Adjunct al Ministrului Industriei Petrolului și Chimiei

La 11 iunie 1958 se împlinesc 10 ani de la actul istoric al naționalizării, prin care au fost trecute ca bunuri ale întregului popor, mijloacele de producție, transport și bancare.

Prin acest act al naționalizării, întreaga noastră industrie a fost îndreptată pe făgașul unei dezvoltări socialiste, deosebită fundamental de industria capitalistă și a creat posibilitatea trecerii la o industrie planificată, o dezvoltare rațională echilibrată pe toate ramurile de producție, la o dezvoltare care să țină seama în același timp de punerea în valoare a bogățiilor țării, de orice fel.

Țara noastră așa cum a arătat tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej în raportul de activitate al Comitetului Central la Congresul al II-lea al Partidului Muncitoresc Romîn, are importante surse de materii prime ca: țiței, gaz metan, cărbune, sulf, lemn, sare, minereuri neferoase și nemetalifere, care permit dezvoltarea în proporții mari a industriei chimice. Bazați pe această importantă bogăție a pămîntului nostru s-a îndrumat după 11 iunie 1948, dezvoltarea industriei noastre chimice.

Înaintea războiului din 1940—1945 industria chimică din țara noastră era slab reprezentată prin cîteva unități ca: Nitrogenul de la Tîrnăveni, Solvay de la Turda și Ocna Mureșului, Valea Călugărească, și încă cîteva unități mai mici, pendinte de capitaluri străine.

Capitalul străin stăpînea în timpul războiului 91,9% din industria de petrol a țării și 72% din capitalul industriei chimice.

În anul 1942 — dr. Walter Greiling *— reprezentant al capitalului german scria: „Romînia nu este de loc ea însuși stăpîna propriilor ei bogății; comorile pe care le ascunde pămîntul ei, petrolul, aurul și alte metale, forțele ei de apă, fiind în cea mai mare măsură în posesia străinilor. Aceștia stăpînesc și cele mai importante întreprinderi industriale".*

Iar prof. Gheorghe Brătianu *— de la Universitatea din Iași scria în 1938 în „Deutsches Wollen" din Berlin în articolul intitulat „Romînia între Germania și Balcani": „Reichul nu va întîmpina din partea Romîniei dificultăți. Economia celor două țări se completează în mare măsură. Germania va găsi aici rezerve de grîne, carne și produse alimentare de orice fel și va putea contribui la dezvoltarea bogățiilor naturale ale Romîniei prin lărgirea căilor de comunicație".*

Deși avem resurse bogate de gaz metan de puritate avansată care dă posibilitatea unei chimizări, ca îngrășăminte, coloranți, produse de sinteze organice pentru medicamente, fire și fibre sintetice, etc. în toată perioada pînă la naționalizare, valorificarea gazului metan nu s-a făcut decît într-o măsură nemăsurat de mică pentru amoniac și negru de fum.

Deși fabrica de la Codlea posedă instalații pentru industria de coloranți, trusturile germane „I. G. Farbenindustrie", nu au permis decît ambalarea în pachețele a produsului livrat în butoaie din Germania, iar pe pachete se scria „ambalate în Romînia". Astăzi această fabrică produce o gamă largă de coloranți și intermediari, asigurînd 80% din consumul țării și dînd o gamă mare din cei mai importanți, la export.

În timpul războiului, industria noastră chimică a cunoscut aspectul dezvoltării ei într-o serie de ateliere, puține din ele cu un număr mai mare de muncitori, unde specialiștii produceau tot felul de produși chimici în instalații improvizate, ușor de realizat, în clădiri mici, neadecvate unei industrii și se aruncau pe piața internă tot felul de produși de calitate necorespunzătoare și la prețuri ce variau de la zi la zi. Era o perioadă cînd sute de ateliere s-au născut din dorința de îmbogățire rapidă și mai puțin a dragostei de tehnică și de dezvoltare națională a industriei chimice. Lipsea și organizarea de stat care să îndrume în mod planificat industria și producția, după nevoi și după posibilitățile de materii prime. Un singur exemplu este concludent: din circa 72 fabrici și ateliere care produceau săpun, numai două din ele aveau capacitatea de producție pentru întregul necesar al țării, restul putînd fi închise imediat. Aceasta nu înseamnă ca în fiecare an să nu se nască o nouă firmă cu un nou produs pe piață.

Viața muncitorilor în asemenea fabrici era cu totul necorespunzătoare, cu o atmosferă nesănătoasă, cu un număr de ore de muncă de 10 și 12 ore, fără cantină, fără haine de protecție și cu salarii care deveneau de la lună la lună neîndestulătoare.

Actul de la 11 iunie 1948 — a găsit industria în general, și industria chimică în special — într-o situație grea și din punct de vedere al nivelului tehnic la care se găsea atunci industria față de alte țări, unde industria se dezvoltase la un nivel mult superior.

Cu prilejul actului istoric al naționalizării, un grup de oameni de știință, profesori și ingineri, au lansat o chemare către ingineri și tehnicieni semnată printre alții de o serie de activiști ASIT de azi, ca acad. ing. N. Profiri, *acad. ing.* Șt. Bălan, *ing.* Tache Atanasiu, *în care se spunea:*

> *„Noi sîntem colaboratorii nemijlociți ai muncitorimii; noi răspundem în bună parte de activitatea economică a țării prin rolul nostru în procesul de producție, pe baza cunoștințelor și experienței noastre și de aceea trebuie să depunem străduințe înzecite pentru a asigura reușita deplină a operei de naționalizare".*
>
> *„Printr-o muncă susținută și încordată, prin punerea la contribuție a tuturor resurselor noastre fizice și intelectuale, noi inginerii și tehnicienii avem prilejul să dovedim încă odată atașamentul nostru față de clasa muncitoare și să arătăm loialitatea noastră neștirbită față de regimul democrației populare".*

Realizările industriei în acest deceniu și înflorirea economiei țării arată cu prisosință ecoul pe care apelul l-a găsit în lumea inginerilor și tehnicienilor și atașamentul entuziast cu care aceștia s-au alinial pentru înfăptuirea programului Partidului și Guvernului de dezvoltare a industriei pe calea construirii socialismului în țara noastră.

Munca depusă de muncitorimea sectorului chimic după preluarea de la capitaliști a industriei a fost grea și plină de dificultăți, însă rodul muncii duse zi cu zi, cu toate greutățile, îndrumați de organele locale de partid și de stat, se vede înflorind în toate sectoarele și an de an, noile realizări se adună pe răbojul faptelor măreț ale clasei muncitoare romîne.

În prima perioadă munca de refacere a fabricilor, eliminarea strangulărilor în producție, introducerea celor mai moderne procese tehnologice, a călăuzit muncitorii și inginerii sectoarelor de producție.

S-a refăcut complet fabrica de acid sulfuric și îngrășăminte de la Valea Călugărească, care produce astăzi de 3 ori mai mult acid sulfuric, iar superfosfatul de 100 ori în instalații complet automatizate și cu producție controlată din punct de vedere calitativ. Nu se mai vede nimic din dărăpănata instalație de acid sulfuric sau pivnițele și tăvile de superfosfat, fabrica este astăzi complet nouă, cu aparate de măsură și control la toate locurile de muncă, automatizări, ventilația asigură o atmosferă sănătoasă, grupuri sociale pe secții, cantine, etc. lucrări care fac viața muncitorilor plăcută și în afară de pericol.

Combinatul Karl Marx de la Tîrnăveni complet modernizat cu secții noi, faianță, gresie, mase plastice, un nou cuptor de carbid, bicromat, alumină, o gamă întreagă de săruri și îngrășăminte etc, cu instalații de mare productivitate, automatizate, cu instalații moderne de măsură și control etc.

Uzinele de sodă de la Ocna Mureșului care produc astăzi de 3 ori mai mult ca în 1948 și vor produce pînă în 1960 de 6 ori mai multă sodă calcinată și caustică și o gamă de produse sodice secundare.

Fabricile de medicamente au reușit să producă sute de medicamente de calitate bună, care elimină importul de pînă acum și cresc sortimentele de la an la an. Astăzi se produc peste 1 000 medicamente diferite.

Același avînt a stăpînit muncitorii și inginerii fabricilor de la Turda — fabrică refăcută complet după bombardamentele germane din 1944. Uzinele sectorului metalurgiei neferoase de la Baia Mare, Firiza, Copșa Mică și Zlatna, au fost refăcute, modernizate și cu producția crescută simțitor.

În paralel, munca de construire a noilor fabrici a dat la iveală fabrica de tananți de extracție „Argeșul" pentru valorificarea deșeurilor de lemn și coajă și care asigură o parte din necesarul de tananți ai industriei de pielărie, uzina Carbochim din Cluj pentru industria de abrazivi, pietre de polizor și electrozi.

Combinatul de îngrășăminte I.V. Stalin și noul oraș muncitoresc Victoria, este o mîndrie a tehnicii și organizării socialiste.

Fabrica de penicilină Iași, rezultatul ajutorului dat de U.R.S.S. prin proiecte, utilaje și asistență tehnică asigură o bază importantă de export de antibiotice,

S-au dezvoltat uzine de utilaj chimic, întreprinderi pentru montat și fabricat aparate de măsură și control, cu care se asigură astăzi toate fabricile noi construite sau refăcute.

Datorită eforturilor făcute de către muncitorii, tehnicienii și inginerii sectorului chimic, industria chimică s-a dezvoltat rapid, astfel că la sfîrșitul primului cincinal producția era de 8 ori mai mare decît în 1938 și de 3,2 ori mai mare decît în 1950 la începutul cincinalului. Producția de îngrășăminte chimice a crescut de 7,5 ori. S-a creat o ramură nouă pentru producerea insectofungicidelor și ierbicidelor pentru a veni în ajutorul agriculturii avansate cu antidăunători.

Producția industriei chimice a fost în 1956 de 5,7 ori mai mare decît în anul 1948 — anul naționalizării.

Toate aceste rezultate au verificat cu prisosință speranțele puse în urmările actului istoric al naționalizării.

> *„Înfăptuind acest act revoluționar, vom putea stimula toate energiile creatoare ale poporului nostru printr-o muncă conștientă și însuflețită. Prin consolidarea puterii economice a Republicii Populare Romîne vom putea asigura un ritm încă necunoscut în dezvoltarea economică, politică și socială a Republicii noastre Populare".*
>
> *(Gheorghe Gheorghiu-Dej „Articole și Cuvîntări")*

Directivele Congresului al II-lea P.M.R. au dat un nou impuls dezvoltării industriei chimice și sarcinile trasate au început să prindă viață în noile șantiere de pe plaiurile țării. Astfel la Năvodari, pe malul mării, s-a construit un combinat de îngrășăminte fosfatice și acid sulfuric cu o capacitate de 40 000 tone monohidrat și 150 000 tone superfosfat care urmează să intre în producție în toamna acestui an cu posibilități de mărire de 2,5 ori în al III-lea cincinal.

Pe Valea Oltului, la Govora, continuă lucrările de investiție pentru prima linie de fabricație cu o capacitate inițială de 150 000 tone sodă și posibilități de dublare.

Lîngă Piatra Neamț, la Săvinești, se ridică noul combinat de fibre sintetice poliamidice cu o capacitate de 2 000 tone.

Afară de aceste unități industriale construite pe linia directivelor Congresului al II-lea P.M.R. în cea mai mare parte cu proiecte și utilaje acordate prin ajutorul tehnic de către U.R.S.S., ca rezultat al tratativelor de la Moscova, la 1 decembrie 1956 s-au mai acordat importante credite industriale.

Proiectele și livrările complexe de utilaj privesc o serie de noi fabrici chimice și anume : o uzină de îngrășăminte azotoase cu o capacitate de 100 000 tone amoniac în vederea chimizării agriculturii.

O uzină electrolitică de sodă caustică și clor cu o capacitate de 30 000 t/an, completată cu secții de mase plastice vinilice cu o capacitate de 12 000 t/an, cu o uzină de insectofungicide clorurate și o secție de solvenți organici clorurați, integrate noului complex petrochimic de pe Valea Trotușului.

Tot pe bază petrochimică se construiește uzina de cauciuc sintetic cu o capacitate finală de 50 000 t/an și cu o primă linie de 25 000 t/an care urmează să intre în funcțiune pînă la sfîrșitul acestui cincinal.

Ajutorul sovietic se concretizează nu numai prin acordarea creditelor respective — contravaloarea proiectelor și utilajelor ci și prin acordarea fără nici-o plată a licenței de fabricație a noilor produse după o tehnologie avansată precum și specializarea în U.R.S.S. a tehnicienilor pentru noile uzine construite.

Ca fruct al cooperării între țările lagărului socialist se ridică lîngă Brăila noul combinat de celuloză din stuf cu o capacitate de 50 000 tone celuloză pe an, cu posibilitățile de dublare.

Dacă înainte de actul istoric al naționalizării nu existau decît cercetări sporadice pe lîngă catedrele de specialitate și proiectele importate odată cu utilajele de la consorțiile internaționale care cuprinseseră în păienjenișul lor aproape toată industria chimică din țară, în ultimii 10 ani s-a creat o puternică bază materială pentru cercetare și proiectare pentru a face față multiplelor sarcini care stau în fața industriei chimice.

Cel mai vechi institut departamental de cercetări chimice ICECHIM, a împlinit un deceniu de activitate, elaborînd în acest timp lucrări cu caracter original țării noastre, din care o mare parte au și intrat în producție pentru a lărgi baza de materii prime de chimizat sau a îmbunătăți tehnologia existentă și a mări sortimentul de noi produse chimice.

S-au înființat între timp alte noi institute de cercetare : „Petrochim" la Ploești, pentru valorificarea chimică a petrolului ; „Chimigaz" Mediaș, pentru problemele de chimizare ale gazului metan, I.C.C.F. pentru studiul sintezei de noi medicamente, o grupare de cercetare pe lîngă institutul de celuloză și hîrtie, laboratoare centrale coloristice și pentru lacuri și vopsele, laboratoare de cercetări uzinale pe lîngă combinatele și fabricile chimice, obținîndu-se rezultate tehnico-științifice remarcabile.

Întreaga această rețea de cercetare asigură un ritm rapid de dezvoltare a industriei chimice pe căile unei tehnici avansate.

Institutul de proiectări chimice IPROCHIM transpune pe scară industrială rezultatele acestor cercetări.

* * *

Într-un deceniu de la naționalizare — interval relativ scurt în viața unui popor — dintr-o țară „eminamente agricolă" am devenit o țară cu o industrie destul de dezvoltată ca să figurăm cu cinste în statisticile mondiale de producție și pe piețele internaționale.

Producem astăzi de 5 ori mai multă fontă, mai mult oțel, mai multă energie electrică și ciment ca în 1938 și de 15 ori mai mult gaz metan.

Peste 20 de termo-și hidrocentrale construite între timp au ridicat puterea instalată de 2,5 ori față de 1938.

Ridicarea nivelului cultural se oglindește în faptul că în deceniul scurs au apărut circa 26 000 titluri de cărți în circa 520 000 000 exemplare.

Dacă acum un deceniu tehnicienii și inginerii din fabrici erau preocupați de reducerea cheltuielilor de distrugere a clorului excedentar și lipsa de debușee pentru unele produse chimice de bază, astăzi, după numai zece ani de la actul istoric al naționalizării, zeci de noi fabrici chimice se ridică în regiuni altădată complet lipsite de industrii, în special în Moldova, Oltenia și Dobrogea.

Tehnicieni și ingineri s-au specializat între timp, susținînd cu competență rezultatele muncii lor în conferințe internaționale, în domenii necunoscute în țară acum zece ani ; produsele industriei chimice care altădată se importau, pătrund tot mai larg în gospodării sub formă de bunuri de larg consum.

O serie de sortimente chimice poartă peste hotare ecoul realizărilor noastre, cu produse pe care putem cîti cu legitimă mîndrie „Fabricat în Romînia".

În deceniul scurs de la actul istoric al naționalizării s-a înfăptuit incomparabil mai mult pentru dezvoltarea industriei chimice decît s-a făcut într-o jumătate de secol de stăpînire burghezo-moșierească ; drumul victorios al industrializării țării, trasat de Partid și Guvern este continuat cu entuziasm de noile cadre tehnice ridicate din popor și decise să realizeze pentru popor, o industrie chimică înfloritoare, la nivelul bogățiilor naturale ale țării și a vredniciei acestui popor care și-a găsit căile de împlinire prin construirea socialismului în patria noastră.

PERSPECTIVELE DE DEZVOLTARE ALE INDUSTRIEI CHIMICE SOVIETICE

IN zilele de 6 şi 7 mai 1958, Comitetul Central al P.C. U.S. s-a întrunit pentru a asculta şi discuta raportul tovarăşului N. Hruşciov cu privire la dezvoltarea accelerată a industriei chimice şi, în special, a producţiei de materiale sintetice şi de articole fabricate din aceste materiale pentru nevoile populaţiei şi pentru economia naţională.

La începutul raportului său, tovarăşul N. Hruşciov a subliniat rolul important pe care îl deţine industria chimică alături de celelalte ramuri ale industriei grele în dezvoltarea economiei ţării, în lupta pentru progresul tehnic şi în creşterea producţiei de articole de larg consum.

Industria chimică a fost creată în U.R.S.S. sub puterea sovietică. În urma eforturilor depuse de către muncitorii şi tehnicienii din industria chimică sovietică, producţia acesteia a crescut în anul 1940 de 15 ori în raport cu anul 1928. În momentul de faţă, Uniunea Sovietică ocupă locul doi în lume în ceea ce priveşte producţia chimică, după S. U. A.. In ce priveşte însă ritmul de dezvoltare al industriei chimice, Uniunea Sovietică depăşeşte ţările capitaliste cele mai dezvoltate din punct de vedere industrial. Astfel, în anul 1956, producţia industriei chimice a U. R. S. S. a fost de şapte ori mai mare decît în anul 1937, în timp ce cea a Statelor Unite, de numai 4,1 ori, cea a Angliei de numai trei ori, cea a Franţei de numai 2,3 ori, iar cea a R. F. G. de 2,1 ori.

Cu toate acestea, a subliniat tovarăşul N. Hruşciov, nevoile economiei naţionale pentru numeroase articole ale acestei producţii sînt încă insuficient satisfăcute. Din aceste motive, Congresul al XX-lea al P. C. U. S. a stabilit necesitatea dezvoltării industriei chimice sovietice într-un ritm şi mai accelerat. Pentru această dezvoltare, Uniunea Sovietică dispune în momentul de faţă, de toate condiţiile necesare :

— foarte bogate baze de materii prime ;

— o puternică industrie de construcţii mecanice, capabilă să utileze industria chimică ;

— cadre de specialişti, bine pregătite în toate ramurile industriei chimice.

Uniunea Sovietică deţine uriaşe rezerve naturale de fosfaţi, sulf, sulfat de sodiu, clorură de sodiu, ţiţei, gaze naturale, cărbuni ş.a. prin a căror valorificare complexă se va obţine o producţie considerabil sporită de bunuri de larg consum şi de produse tehnice, necesare şi celorlalte ramuri ale industriei precum şi agriculturii. Numai rezervele de fosfaţi ale U. R. S. S. sînt apreciate la 3 miliarde de tone, în timp ce rezervele restului lumii nu depăşesc 6 miliarde de tone.

Pînă în anul 1965, producţia de amoniac, de carbonat şi hidroxid de sodiu, de acid sulfuric şi de anvelope auto va creşte de aproximativ două ori în raport cu anul 1958.

Producţia de ţiţei va creşte în următorii 15 ani de 3,5 — 4 ori, iar cea de gaze naturale de 13—15 ori.

Folosirea gazelor naturale şi a gazelor de sondă ca materii prime de bază pentru obţinerea materialelor sintetice duce nu numai la o economisire a materiilor prime vegetale, care vor fi îndrumate în sectorul alimentar, dar permite în acelaşi timp obţinerea de produse de calitate superioară la un preţ de revenire mult mai coborît şi, în unele cazuri, la o reducere simţitoare a investiţiilor necesare. Astfel, prin folosirea în anul 1965 a aproximativ 2,5 milioane tone hidrocarburi din gazele de sondă în vederea obţinerii de materiale sintetice se economisesc 13 milioane tone de cartofi, din care ar fi rezultat aceleaşi produse, iar prin realizarea producţiei de detergenţi sintetici, obţinuţi tot din produse petroliere se vor economisi, în 1965, 400 000 t uleiuri comestibile.

În ceea ce priveşte calitatea produselor de sinteză, un singur exemplu este îndeajuns de edificator : prin folosirea de fibre de capron în loc de viscoză la fabricarea anvelopelor auto, durata de funcţionare a acestora se măreşte cu 30—40 %, realizîndu-se în acelaşi timp şi o economie de cauciuc de circa 15 %.

În ceea ce priveşte reducerea investiţiilor, un exemplu edificator îl constituie faptul că prin folosirea gazelor naturale în locul cocsului, la sinteza amoniacului, într-o uzină de îngrăşăminte azotoase cu o capacitate de producţie de 700 000 t/an, se realizează o economie de 400 milioane ruble, din care se poate construi o uzină de îngrăşăminte azotoase cu o capacitate de producţie de 350 000 t/an.

Din exploatările de ţiţei din U. R. S. S. rezultă în acest an peste 9 miliarde m^3 gaze de sondă, din care se pot obţine 400 000 t polietilenă, adică de 1,5 ori mai mult decît a produs S. U. A. în 1957 sau de 4 ori mai mult decît au produs Anglia şi R. F. G. împreună, precum şi 500 000 t cauciuc sintetic.

Pentru creşterea necontenită a producţiei bunurilor de larg consum, se va dezvolta în următorii 8 ani o puternică industrie de materiale sintetice, care împreună cu materiile prime naturale livrate de agricultură, vor duce la o producţie de 56 m ţesături pe cap de locuitor în anul 1965, ceea ce înseamnă de fapt, o creştere a producţiei tuturor ţesăturilor în următorii 8 ani , de 17 m pe cap de locuitor, în timp ce, în ultimii 44 de ani (1913—1957) creşterea producţiei de ţesături pe cap de locuitor a fost de 20 de metri.

Producţia de articole tricotate, de încălţăminte din piele sintetică şi de alte bunuri de larg consum este prevăzută să crească într-un ritm tot atît de spectaculos. Pentru a realiza acest program, în anul 1965 producţia de fibre artificiale şi sintetice va trebui să crească de 4,6 ori în raport cu anul 1958, cea de mase plastice şi răşini sintetice de 8 ori, iar cea de cauciuc sintetic de 3,4 ori. Pentru realizarea acestor indici de creştere într-un timp atît de scurt, se vor investi în industria chimică peste 100 miliarde de ruble pentru construirea şi modernizarea a 257 de întreprinderi, din care : 37 de noi întreprinderi se află în curs de construcţie, 120 de întreprinderi trebuie construite şi date în funcţiune, 100 de întreprinderi existente trebuie extinse şi reconstruite.

Pentru realizarea acestor uzini, producţia de utilaj chimic va creşte pînă în anul 1965, în raport cu anul 1957, de trei ori. In acest scop, vor fi construite 14 noi uzine de aparataj chimic şi vor fi extinse şi reconstruite alte 42 de uzini existente. De asemenea, în acelaşi scop se prevede şi specializarea unor uzini constructoare de maşini, în producţia de utilaj chimic.

Prin realizarea acestui măreţ plan de perspectivă, industria chimică din U. R. S. S. va ajunge în scurt timp să depăşească pe cea a S.U.A., aducînd o nouă şi importantă contribuţie la îndeplinirea sarcinii economice fundamentale a Uniunii Sovietice, şi anume de a ajunge şi depăşi în scurt timp producţia pe cap de locuitor din ţările capitaliste cele mai dezvoltate.

O NOUĂ METODĂ GRAVIMETRICĂ RAPIDĂ PENTRU DOZAREA CADMIULUI CU ALILMONOAMIDA ACIDULUI HIDRAZIN *N-N'* BISTIOCARBONIC

NOTA II *)

Prof. dr. E. Popper, L. Popa, V. Junie, L. Roman

Dozarea cadmiului se poate efectua, după datele din literatură, prin metode chimice (volumetrice, gravimetrice şi gravimetrice rapide) şi fizico-chimice.

Vom menţiona cîteva dintre metodele mai moderne existente în literatură, aceasta pentru a se putea urmări mai bine contribuţia noastră din nota de faţă.

Wieser H. B. şi Durham E. J. [1] dozează cadmiul volumetric printr-o metodă iodometrică. În prealabil, cadmiul se precipită sub formă de sulfură care, după solubilizare, se tratează cu iod în exces, iar excesul de iod se titrează cu tiosulfat de sodiu.

Darbinian M. V. şi Arutiunian A. A. [2] dozează cadmiul tot iodometric, precipitîndu-l sub formă de sulfură cu tiouree, în mediu alcalin. Denk G. şi Alt J. [3] dozează cadmiul volumetric prin intermediul oxalatului bazic de cadmiu, iar Wiekbold R. [4] dozează cadmiul volumetric cu ajutorul dietilditiocarbamatului.

Spacu G. şi Kuraš M. [5] precipită cadmiul sub formă de $[CdPy_4]\ (SCN)_2$ iar după neutralizarea piridinei cu acid azotic titrează argentimetric excesul de sulfocianură.

După metodele gravimetrice clasice [6], cadmiul se poate doza, fie sub formă de oxid, fie sub formă de sulfat sau de pirofosfat.

Dick J. [7] îmbunătăţeşte metoda clasică gravimetrică de dozare sub formă de pirofosfat, transformînd-o în metodă gravimetrică rapidă. Acelaşi autor [8] propune dozarea gravimetrică rapidă a cadmiului sub formă de $CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$.

La dozarea gravimetrică rapidă a cadmiului se utilizează, în special, reactivi organici. Spacu G. şi Dick J. [9] dozează cadmiul sub formă de $[CdPy_2]\ (SCN)_2$ sau $[CdPy_4]$-$(SCN)_2$. Spacu G. şi Suciu G. [10] dozează cadmiul sub formă de $[Cu\ en_2]\ [CdJ_4]$.

Wenger P. şi Masset F. [11] utilizează pentru dozarea cadmiului antranilatul de sodiu, iar Souchay P. [12] precipită cadmiul sub formă de complex cu sulfocianură alcalină şi piramidon sau antipirină.

Gusev S. I. [13] dozează cadmiul în mediu acid cu antipirină în prezenţă bromurii de potasiu, iar Corenman I. M. [14] cu brucină în prezenţa iodurii de potasiu.

Dick J. şi Mihai Fr. [15] utilizează la dozarea cadmiului combinaţia $(C_4H_2O_3N_2\ NO_2)_2Cd\ 8H_2O$, iar Dick J. şi Ristici J. [16] combinaţia $[CdPyr_2]\ (SCN)_2$. Spacu G. şi Kuraš M. [17] instituiesc o metodă de dozare a cadmiului prin intermediul mercaptobenztiazolului.

Barcelo J. [18] precipită cadmiul sub formă de $[CdBzd]SO_4$. Kuraš M. [19] utilizează pentru dozarea diverşilor cationi, printre care şi cadmiul 2-mercapto-4,5-difenilimidazol, 2-mercapto-1,4,5-trifenilimidazol şi 3-*o*-tolil-5-mercapto-1,3,4-tiodiazol.

Dintre metodele fizico-chimice, menţionăm metoda potenţiometrică, utilizată de Willard Hobart H. şi Smith George M. [20], prin care cadmiul se titrează cu clorură de tetrafenilarsoniu.

Siniakova S. J. [21] propune pentru dozarea cadmiului o metodă polarografică.

Arnaldo Liberti şi Cervone E. [22] titrează cadmiul amperometric cu mercaptobenztiazol, iar Ramaian N. A., Agarwal S. K. D. şi Gupta S. L. [23] cu ferocianură de potasiu prin aceeaşi metodă fizicochimică.

Silver S., Kethely T. W. şi Kriete H. A. [24] instituiesc pentru dozarea cadmiului o metodă electrometrică, prin intermediul sulfurii de sodiu.

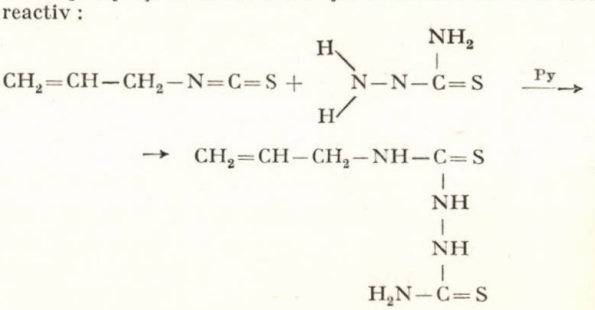
Fischer H. şi Lepoldi G. [25] dozează cadmiul colorimetric prin intermediul ditizonei.

Tanaka N., Oiwa I. T. şi Kodama M. [26] utilizează tetraacetatul de etilendiamină pentru dozarea amperometrică şi potenţiometrică a cadmiului.

Unele dintre metodele citate, deşi sînt precise, necesită o aparatură mai specială, alte metode sînt greu de reprodus şi mai puţin precise, iar altele necesită substanţe greu accesibile.

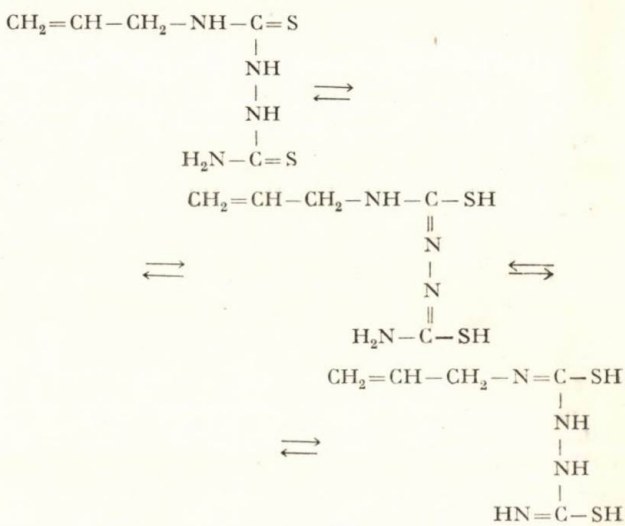
În lucrarea de faţă propunem o nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea cadmiului cu alilmonoamida acidului hidrazin-*N*, *N'*-bistiocarbonic. Acest studiu este o continuare a cercetărilor anterioare, prin care ne propunem introducerea unei noi clase de mercaptani în chimia analitică cantitativă şi care, aşa cum am arătat în lucrările anterioare, vor avea şi o utilitate în chimia analitică calitativă. Pînă în prezent, am urmărit aspectul cantitativ al problemei, elaborînd noi metode de dozare cu reactivi din această clasă pentru plumb [27], mercur [28] şi cadmiu [29]. În continuare avem în studiu comportarea acestor reactivi faţă de ceilalţi ioni ai metalelor grele.

Sinteza alilmonoamidei acidului hidrazin-*N*,*N'*-bistiocarbonic (monoalilhidrazodicarbontioamidă) se realizează, după cum am văzut în lucrările anterioare, printr-o metodă destul de simplă [30]. Reamintim mai jos schematic sinteza acestui reactiv:



(După cum se observă din reacţie, alilsenevolul reacţionează cu tiosemicarbazida în mediu de piridină, formînd alilmonoamida acidului hidrazin-*N*, *N'*-bistiocarbonic).

După indicaţiile aceloraşi autori [31], reactivul poate reacţiona printr-una din următoarele forme tautomere, existente în echilibru în soluţie:



gr. mol. = 190,294

*) Nota I a fost publicată în „Revista de Chimie" A.S.I.T. nr. 11/1957.

Alilmonoamida acidului hidrazin-*N*,-*N*-bistiocarbonic se prezintă sub forma unei pulberi amorfe, de culoare albă, cu p. t. 190°C, solubilă în alcool, acetonă, piridină, şi în hidroxizi alcalini, insolubilă în apă, eter şi acizi.

Deoarece dozările se efectuează în mediu alcoolic, am determinat solubilitatea aproximativă a acestui reactiv în alcool, ea fiind de 1,24 g, la rece, şi 5 g, la cald (în 100 ml alcool).

Alilmonoamida acidului hidrazin-*N*,*N'*-bistiocarbonic formează cu ionii de cadmiu în mediu alcoolic neutru un precipitat alb gelatinos, insolubil în apă, în alcool şi în eter şi solubil în acizi minerali. Dacă precipitarea se face în condiţiile descrise în lucrarea anterioară, [29], precipitatul gelatinos obţinut se filtrează şi se spală foarte greu, din care cauză se obţin rezultate mai mari, iar metoda nu ar fi accesibilă, necesitînd un timp prea îndelungat.

Pentru a favoriza formarea unui precipitat cristalin şi — deci — pentru a înlătura inconvenientele arătate mai sus, am studiat acţiunea diferiţilor electroliţi; am stabilit că prezenţa clorurii de amoniu are acţiunea cea mai favorabilă. Cercetările noastre au permis ca, în cazul dozării cadmiului cu alilmonoamida acidului hidrazin *N*, *N'*-bistiocarbonic, să se poată transforma starea gelatinoasă în stare cristalină. Acest lucru însă nu s-a putut realiza pentru mercur, din care cauză, cu toate că am obţinut rezultate bune, nu am recomandat-o ca metodă de dozare.

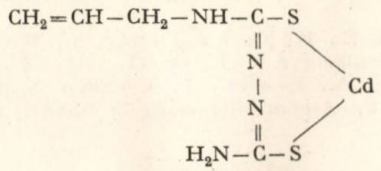
În scopul stabilirii structurii combinaţiei formate, am efectuat analiza precipitatelor, iar rezultatele sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Elementul dozat	Experim. %	Calculat %	Δ%
Cd	37,25	37,38	−0,34
S	21,40	21,33	+0,32

Cifrele redate în coloana a doua reprezintă media dozajelor efectuate. Pentru stabilirea cifrelor de control, s-a dozat cadmiul sub formă de $CdSO_4$ şi [Cu en_2] [CdJ_4], iar sulful sub formă de $BaSO_4$, după o prealabilă oxidare şi distrugere a substanţelor organice cu permanganat de potasiu în mediu alcalin.

Datele obţinute la analiza precipitatului dovedesc că un ion de cadmiu se combină cu o moleculă de reactiv şi, deci, formula de constituţie a combinaţiei rezultate este următoarea:



gr. mol. = 300,688

Prin urmare, mercaptida are o structură analogă celorlalte combinaţii studiate.

Prepararea reactivului

Se dizolvă la cald 1 g reactiv în 100 ml alcool de 95° şi, dacă este necesar, se filtrează. Soluţia de reactiv se prepară, fie înainte de efectuarea analizei, fie în cantităţi mai mari care se pot conserva timp mai îndelungat, deoarece este perfect stabilă.

Tehnica de lucru

La soluţia care conţine ioni de cadmiu încălzită pe baie de apă, se adaugă 1-2 g clorură de amoniu (deci circa de zece ori mai mult faţă de cantitatea de sare de cadmiu şi soluţie de reactiv în exces), în porţiuni mici, cu ajutorul unei pipete. Se tamponează apoi soluţia cu 1—2 g acetat de sodiu, astfel încît soluţia finală să aibă *p*H în jurul lui 6, se agită cu o baghetă şi se lasă amestecul pe baia de apă circa 20 min, pentru depunerea precipitatului. Se controlează dacă precipitarea este cantitativă, apoi se filtrează la cald printr-un creuzet filtrant, se spală cu apă distilată caldă, pentru îndepărtarea clorurii de amoniu şi a acetatului de sodiu în exces, apoi cu 20—30 ml alcool de 95° cald, pentru îndepărtarea excesului de reactiv şi la urmă cu 3—5 ml eter. Se usucă la vid şi se cîntăreşte: $f = 0{,}37\,385$ ($\overline{1}{,}57\,270$). Datorită stabilirii acestor noi condiţii de lucru, timpul afectat unei determinări s-a redus foarte mult, pînă la circa 45 min.

Sarea de cadmiu poate fi cîntărită direct la balanţa analitică sau se prepară o soluţie la balon cotat, în cazul în care sarea este perfect stabilă şi pură, din care se măsoară cu biureta un anumit volum.

Am efectuat determinările măsurînd volume diferite cu microbiureta, dintr-o soluţie titrată de sulfat de cadmiu ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$).

Titrul soluţiei l-am determinat prin cîntărire exactă şi dozînd cadmiul gravimetric rapid sub formă de [Cu en_2] [CdJ_4] şi $CdNH_4PO_4$. Desigur că am efectuat aceste dozări pentru a putea compara cît mai exact metoda.

În tabela 2 sînt indicate datele experimentale.

După cum am mai specificat probele au fost efectuate pe o soluţie de sulfat de cadmiu. Nu am mai luat în lucru şi alte săruri de cadmiu, deoarece nota I [29] ne-a arătat că dozarea cadmiului se poate efectua atît din sărurile ai căror anioni provin de la un acid tare, cît şi din sărurile ai căror anioni provin de la un acid slab.

Interpretarea rezultatelor prin intermediul calculului statistic se caracterizează prin următoarele date:

$$M = 99{,}915; \quad S^2 = 6{,}68.10^{-2}; \quad P\,\% = 1{,}64.10^{-1}; \quad n = 12;$$

în care:

M este media determinărilor;
n — numărul determinărilor;
S^2 — dispersia determinărilor în jurul mediei;
P — precizia în procente, calculată pentru o siguranţă de 0,95.

Din datele tabelei 2, cum şi din rezultatele calculului statistic, se constată că metoda elaborată de noi este precisă, erorile determinărilor încadrîndu-se între limitele de + 0,34 şi − 0,43 %. Metoda este sensibilă şi se pretează şi la semimicrodozări. De altfel, probele 8, 9, 10, 11 şi 12 din tabela

Tabela 2

Nr. crt.	Soluţie ml	Precipitat g	Cd calculat g	Cd experim. g	Dif. în mg	Cadmiu %	Δ%
1	5	0,1520	0,056825	0,056825	0,00	100,00	0,00
2	5	0,1525	0,056825	0,057011	+0,186	100,34	+0,34
3	4	0,1218	0,045460	0,045535	+0,075	100,16	+0,16
4	3,5	0,1064	0,039778	0,039778	0,00	100,00	0,00
5	3	0,0908	0,034095	0,033946	−0,149	99,57	−0,43
6	3	0,0914	0,034095	0,034170	+0,075	100,21	+0,21
7	2,5	0,0760	0,028413	0,028417	+0,004	100,01	+0,01
8	2	0,0605	0,022730	0,022613	−0,127	99,57	−0,43
9	2	0,0610	0,022730	0,022805	+0,075	100,33	+0,33
10	1,5	0,0455	0,017048	0,017010	−0,038	99,78	−0,22
11	1	0,0303	0,011365	0,011328	−0,037	99,67	−0,33
12	1	0,0304	0,011365	0,011365	0,00	100,00	0,00

2, reprezintă semimicrodozări ale cadmiului. Din motive de dificultăţi tehnice (ca lipsa unei microbalanţe), nu am putut urmări cantitativ limita de diluţie pînă la care se poate doza cadmiul prin metoda propusă. Încercările calitative ne-au arătat că limita de diluţie pentru această reacţie este în jurul a 6 γ ioni de cadmiu pe ml, deci o sensibilitate similară metodei de dozare a plumbului publicată într-o notă anterioară.

Din notele publicate pînă în prezent, rezultă că reactivii din această clasă precipită cu o serie de metale grele. S-ar părea, deci, că dozarea cadmiului în prezenţa acestor metale nu ar fi posibilă. Cercetările în curs sînt conduse şi în sensul separării acestor metale, avîndu-se în vedere comportarea diferită a mercaptidelor metalelor grele faţă de acizi minerali. Pe baza acestor studii, sperăm să elaborăm şi o metodă de dozare a cadmiului în prezenţa metalelor grele.

Concluzii

Metoda propusă de noi pentru dozarea cadmiului cu alilmonoamida acidului hidrazin-*N*,*N'*-bistiocarbonic prezintă următoarele avantaje :

1. Datorită greutăţii moleculare mari a mercaptidei formate, rezultatele sînt reproductibile şi, prin urmare, metoda este exactă. Erorile se încadrează în limitele admise, fiind cuprinse între $\pm$ 0,34 şi $-$ 0,43 %.

2. Combinaţia formată este greu solubilă, iar metoda propusă este sensibilă (după cum arată încercările calitative, limita de diluţie este de 6 γ/ml).

3. Metoda este rapidă şi simplă, ceea ce îndreptăţeşte să fie încadrată printre metodele gravimetrice rapide. Timpul necesar pentru efectuarea unei determinări este de aproximativ 45 de min.

4. Prin metoda propusă, se poate doza cadmiul şi în prezenţa metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase. Cu toate că alilmonoamida acidului hidrazin-*N*, *N'*-bistiocarbonic devine un reactiv comun pentru celelalte metale grele, cercetările în continuare vor permite şi o separare.

5. Reactivul utilizat poate fi sintetizat cu uşurinţă în orice laborator de chimie şi ceea ce este important este că, faţă de ceilalţi reactivi organici, are o mare stabilitate.

6. În comparaţie cu metoda publicată în nota I, considerăm că metoda de faţă este mai avantajoasă, prin faptul că precipitatul se usucă la vid şi — deci — timpul de lucru este mai scurt.

Laboratorul de chimie analitică
Facultatea de farmacie
Cluj

Bibliografie

1. Wieser H. B. şi Durham E. J., *J. Phys. Chem.*, 1928, 32, 1061.
2. Darbinian M. V. şi Arutiunian A. A., *Izv. AN. Arm. S.S.R. fiz-matem, estestv. i. tehn n. 9. 2.* 1956, 23—29.
3. Denk G. şi Alt J., *Z. anorg. u. allg. chem.*, 1956, 285, nr. 3—6, 134—142 Juin.
4. Wiekbold R., *Fresenius Z. analyt. chem.* 1956, 152, 5.
5. Spacu G. şi Kuraš M., *Chem. Z.* 1935, I, 445.
6. Macarovici C. G., *Manual de chimie analitică cantitativă* — Gravimetria, 1956.
7. Dick J., *Ztschrft. f. analyt. chem.*, 82, 401—415, 1930.
8. Dick J., *Ztschrft. f. analyt. chem.*, 78, 414—17, 1929.
9. Spacu G. şi Dick J., *Travaux du laboratoire de chimie anorganique et analytique de l'Université de Cluj*, vol. 4, 1928—1930, pag. 241.
10. Spacu G. şi Suciu G., *Travaux du laboratoire de chimie anorganique et analytique de l'Université de Cluj*, vol. 4, 1928—1930, 409.
11. Wenger P. şi Masset F., *Helv. chim. Acta*, 1940, 23, 34.
12. Souchay P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1940, 7, 797.
13. Gusev S. I., *Jurnal analiticeskoi himii*, Iv, 1949, nr. 3, 175—182.
14. Corenman I. M., *Chem. Z.* 1939, I, 2650.
15. Dick J. şi Mihai Fr., Acad R.P.R. Baza Timişoara. Studii şi cerc. şt. III, 1956, nr. 1—2, 67—71.
16. Dick J. şi Ristici J., Acad. R.P.R. Baza Timişoara. Studii şi cerc. şt. IV, 1957, nr. 1—2, 55—59.
17. Spacu G. şi Kuraš M., *Chem. Z.* 1935, II, 2984.
18. Barcelo I., *Chem. Z.* 1934, II, 1960.
19. Kuraš M., *Chem. Z.*, 1941, II, 84.
20. Hobart H. Willard şi George M. Smith., *Chem. Z.* 1939, II, 2819.
21. Siniakova S. I., *Chem. Z.*, 1942, I, 392.
22. Arnaldo Liberti şi Cervone E., *Chem. Z.* 1951, I, 764.
23. Ramaiah N. A., Agarwal S. K. D. şi Gupta S. L., *Naturwissenschaften*, 1956, 43, nr. 9, 197, Mai.
24. Silver S., Kethely T. W. şi Kriete H. A., *Chem. Z.* 1951, I, 3095.
25. Fischer H. şi Lepoldi G., *Mikrock. Act.*, 1937, I, 30.
26. Tanaka N., Oiwa I. T. şi Kodama M., *Analit. Chemistry* 1956, 28, nr. 10, 1555—1559.
27. Popper E., Popa L., Junie V. şi Roman L. *Sub tipar.*
28. Popper E., Ariton N., Proinov L., Crăciuneanu R., *Rev. de Chimie* A.S.I.T. nr. 9, 1957, 594.
29. Popper E., Popa L., Junie V., Roman L., *Rev. de Chimie* A.S.I.T., nr. 11, 1957, 717.
30. Silberg A., Simiti I., Cosma N. şi Proinov I., *Asupra unor adiţii la senevoli*, sub tipar.
31. L. C.

O NOUĂ METODĂ GRAVIMETRICĂ RAPIDĂ PENTRU DOZAREA CADMIULUI CU UN REACTIV DIN CLASA MERCAPTANILOR

Nota III

Prof. dr. E. Popper, L. Popa, V. Junie şi L. Roman

Cadmiul se poate doza, după cum am arătat în nota II, prin intermediul metodelor volumetrice [1], gravimetrice [2] şi fizico-chimice [3].

Metodele gravimetrice clasice [4] dozează cadmiul, fie sub forma de oxid, fie sub formă de sulfat sau pirofosfat. În general, ele sînt metode care cer un timp mai îndelungat.

Unele dintre metodele gravimetrice clasice pentru dozarea cadmiului au fost adoptate ca metode rapide [5]. De altfel, cele mai numeroase metode pentru dozarea cadmiului sînt cele gravimetrice rapide în care se întrebuinţează reactivi organici [6].

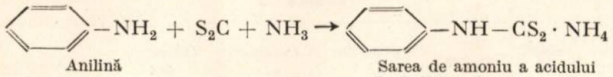
Utilizarea reactivilor organici pentru dozarea gravimetrică rapidă a elementelor este din ce în ce mai largă.

În acest sens, laboratorul de chimie analitică studiază introducerea unei noi clase de mercaptani în chimia analitică, cu scopul arătat în notele anterioare. Deci, cercetările de faţă fac parte din studiul introducerii unei clase de mercaptani.

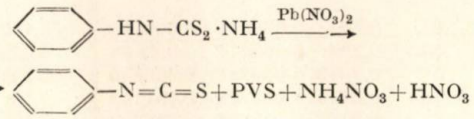
Reactivii organici din clasa mercaptanilor au fost utilizaţi în scopul instituirii de noi metode gravimetrice rapide la dozarea elementelor, pentru prima oară, de Spacu şi Kuraš [7].

În lucrarea de față, se întrebuințează, pentru dozarea cadmiului reactivul 2-mercapto-5-anilino-1,4-tiodiazol. Prin intermediul acestui reactiv, noi am adus o contribuție, instituind metode pentru dozarea plumbului [8] și a mercurului [9].

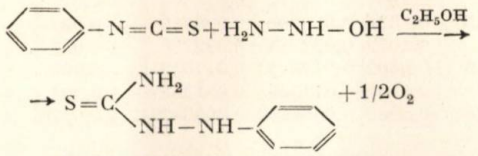
2-Mercapto-5-anilino-1,3,4-tiodiazolul a fost sintetizat pe diferite căi [10]. Reamintim mai jos, schematic, sinteza reactivului :



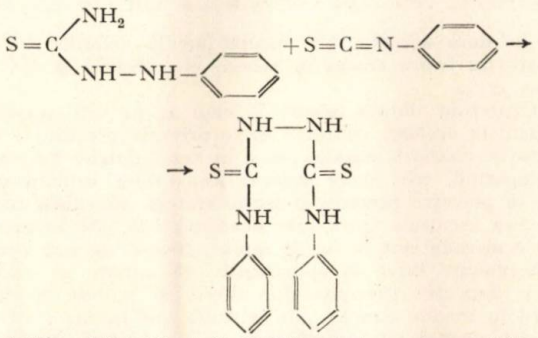
Anilină — Sarea de amoniu a acidului fenil ditiocarbonic



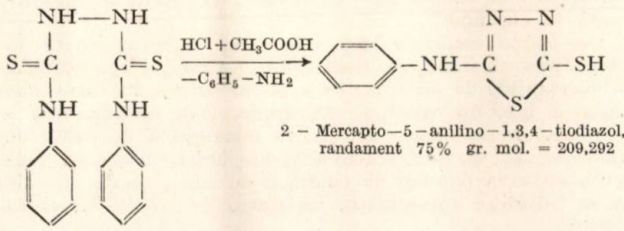
Fenilsenevol, randament 75%



Feniltiosemicarbazida randament 80%



Anilida acidului hidrazin-*N*, *N* bistiocarbonic; randament 60%.



2 - Mercapto—5 — anilino — 1,3,4 — tiodiazol, randament 75% gr. mol. = 209,292

2 - Mercapto - 5 - anilino - 1, 3, 4 - tiodiazolul se prezintă sub forma unei pulberi amorfe, de culoare slab gălbuie cu p.t. = 215 — 216°C, solubilă în alcool, acetonă, soluții alcaline și insolubilă în apă, eter etc.

Acest reactiv formează cu ionii de cadmiu în mediu alcoolic un precipitat alb cristalin, insolubil în alcool, în eter și în apă și solubil în acizi.

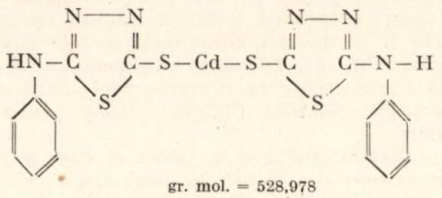
Pentru a stabili structura combinației formate, am dozat elementele cadmiu și sulf din precipitatul de mercaptidă de cadmiu.

Tabela 1

Elementul dozat	Exp. %	Calculat %	Δ%
Cd	21,14	21,25	−0,11
S	24,37	24,25	+0,12

În scopul obținerii unor cifre de control, am dozat cadmiul sub formă de $CdSO_4$ și [Cu en_2] [CdJ_4], considerînd că aceste metode sînt precise și se pretează bine în acest caz. Sulful s-a dozat sub forma de $BaSO_4$, după o prealabilă oxidare cu permanganat de potasiu în mediu alcalin.

Din rezultatele redate în tabela 1, am tras concluzia că un ion de cadmiu se combină cu două molecule de mercaptan și deci, formula de constituție a mercaptidei rezultate este următoarea :



gr. mol. = 528,978

Această combinație este întru totul analogă celorlalte mercaptide studiate. Pe baza acestei macromolecule și a întregii comportări, s-a instituit și noua metodă pentru dozarea cadmiului.

Prepararea reactivului

Soluția de reactiv se prepară prin solubilizarea la cald a unui gram de 2-mercapto-5-anilino-1,3,4-tiodiazol în 100 ml alcool. Sub influența oxigenului din aer, mercaptanul se oxidează cu timpul parțial la disulfură și din acest motiv se conservă în flacoane bine închise.

Tehnica de lucru

Soluția ce conține ioni de cadmiu se tratează cu circa 10 ml alcool și se încălzește pe baie de apă. Se adaugă apoi, cu ajutorul unei pipete, soluția de reactiv, picătură cu picătură, agitînd continuu cu o baghetă, pînă la precipitare cantitativă. Paharul se acoperă cu o sticlă de ceas pentru a evita evaporarea unei cantități mari de alcool. Se lasă pe baie 15—20 minute, pentru depunerea precipitatului. Rolul sticlei de ceas este de a împiedica depunerea reactivului pe pereții paharului în urma evaporării alcoolului, fapt care ar îngreuia spălarea. În cazul cînd anionul sării de cadmiu provine de la un acid tare, se tamponează mediul cu acetat de sodiu pentru a evita acțiunea solubilizantă a ionilor de hidrogen. Față de metoda publicată în nota II [11], prin metoda de față se obține direct un precipitat cristalin și, deci, nu mai este necesar să se adauge clorură de amoniu. Precipitatul se filtrează printr-un creuzet filtrant, se spală cu alcool cald de 50°, apoi cu 5—10 ml alcool de 95°, cu 3—5 ml eter și se usucă la vid. Filtrarea și spălarea durează 4—5 minute; $f = 0{,}2125$ ($\overline{1}{,}32737$).

Determinările au fost efectuate, fie cîntărind la balanța analitică $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ p.a. (Merck), fie măsurînd cu ajutorul unei microbiurete volume diferite dintr-o soluție titrată de sulfat de cadmiu. Titrul soluției s-a determinat prin cîntărire exactă și gravimetric rapid sub formă de $CdNH_4PO_4$ și [Cu en_2] [CdJ_4], aceasta pentru a putea compara cît mai exact rezultatele noastre. În tabela 2, sînt redate datele experimentale obținute prin metoda propusă.

Tabela 2

Nr. crt.	Soluție ml sau g substanțe	Mercaptidă g	Cd exp. g	Cd calc. g	Diferența mg	Δ%
1	4	0,2145	0,45583	0,045460	+0,123	+0,27
2	3,5	0,1877	0,039887	0,039778	+0,109	+0,27
3	3	0,1607	0,034150	0,034095	+0,055	+0,16
4	2,5	0,1334	0,028349	0,028413	−0,064	−0,22
5	2	0,1071	0,022759	0,022730	+0,029	+0,13
6	2	0,1070	0,022738	0,022730	+0,008	+0,04
7	1,5	0,0800	0,017000	0,170048	−0,048	−0,28
8	1	0,0534	0,011348	0,011365	−0,017	−0,15
9	1	0,0536	0,011390	0,011365	+0,025	+0,22
10	0,5	0,0266	0,0056526	0,0056825	−0,0299	−0,52
11	0,1488	0,3070	0,065240	0,065205	+0,035	+0,05
12	0,1167	0,2400	0,051001	0,051140	−0,139	−0,27
13	0,0904	0,1866	0,039654	0,039615	+0,039	+0,09
14	0,0728	0,1500	0,031876	0,031902	−0,026	−0,08
15	0,0638	0,1317	0,027897	0,027958	+0,029	+0,10

Interpretînd datele obținute la dozarea cadmiului prin metoda propusă, prin intermediul calculului statistic, rezultă următoarele date:

$M = 99{,}995$; $S^2 = 5{,}627.10^{-2}$; $P\% = 3{,}886 \cdot 10^{-1}$; $n = 15$

Primele zece probe provin prin măsurarea volumelor dintr-o soluție titrată de sulfat de cadmiu, iar probele 11, 12, 13, 14 și 15 au fost cîntărite la balanța analitică. Coloana a doua din această tabelă corespunde la ml de soluție măsurată cu microbiureta pentru primele zece probe și la g de substanță cîntărită ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$) pentru ultimele cinci probe.

Din rezultatele cuprinse în tabela 2, cum și din datele statistice, se constată că metoda propusă este exactă, erorile fiind cuprinse în limitele erorilor experimentale. Este drept că proba 10 din această tabelă s-a efectuat cu o eroare de −0,52%, aceasta fiind eroarea cea mai mare a probelor date. Apreciind precizia metodei descrise, am făcut abstracție de această probă, deoarece prin intermediul ei s-au dozat circa 5 mg cadmiu și s-au cîntărit circa 26 mg precipitat. La această greutate a precipitatului, o variație de +0,1 mg, dată de însăși precizia balanței analitice, aduce o eroare de + 0,37% și deci, dacă ținem seama de acest fapt, și eroarea dată de proba zece se încadrează în limitele de mai sus.

Tabela 2 ne arată că metoda instituită de noi pentru dozarea cadmiului este destul de sensibilă. În condițiile descrise mai sus, se poate efectua și semimicrodozarea cadmiului. De altfel, probele 5, 6, 7, 8, 9 și 10 din tabela 2 sînt semimicrodozări. Datorită greutății moleculare mari a mercaptidei formate, credem că metoda va permite și microdozarea cadmiului. Noi nu am putut urmări decît calitativ sensibilitatea reacției descrise și am găsit că limita de diluție este de circa 10% Cd/ml.

Deoarece reactivul luat în studiu este solubil și în soluții alcaline, am încercat să studiem comportarea cadmiului față de sarea de sodiu a 2-mercapto-5-anilino-1,3,4-tiodiazolului. În acest sens, am stabilit condițiile optime de preparare a soluției de reactiv, pentru ca, în prezența ionilor de cadmiu, să precipite numai mercaptida de cadmiu și nu un amestec de hidroxid de cadmiu și mercaptidă, iar apoi am elaborat și metoda de dozare a cadmiului cu mercaptida de sodiu.

Ionii de cadmiu formează cu mercaptida de sodiu un precipitat alb amorf, insolubil în apă, în alcool, și în eter, similar cu acela obținut în mediu alcoolic.

Pentru stabilirea structurii combinației formate în aceste condiții, am dozat din nou elementele cadmiu și sulf după metodele arătate anterior și am tras concluzia că se formează aceeași combinație, așa cum — de altfel — ne și așteptam. Ne-am convins în felul acesta că în condițiile descrise, nu are loc formarea vreunui amestec.

Prepararea reactivului

Într-un pahar Berzelius, se tratează 1 g 2-mercapto-5-anilino-1,3,4-tiodiazol cu 40 ml soluție NaOH 0,1*n*, adăugată în porțiuni mici, agitînd bine cu o baghetă. Se diluează apoi cu 60 ml apă, se încălzește ușor și se filtrează, pentru a se îndepărta excesul de mercaptan care a reacționat, rămînînd în stare solidă. Reactivul preparat în aceste condiții se oxidează în timp cu ușurință la disulfură, astfel încît soluția se prepară la nevoie sau se conservă cel mult 3—4 zile. Dacă în acest timp s-a separat disulfura sub forma unui precipitat galben, ea se îndepărtează prin filtrare, iar soluția se poate utiliza. Evident că, în acest caz, soluția de reactiv este mai diluată.

Tehnica de lucru

La soluția apoasă ce conține ioni de cadmiu, încălzită pînă aproape de fierbere, se adaugă, picătură cu picătură din soluția de reactiv încălzită, pînă la precipitare cantitativă și se agită bine cu o baghetă. Se lasă pe baie 15—20 minute, pentru aglomerarea precipitatului și se filtrează soluția caldă printr-un creuzet filtrant. Se spală cu apă caldă pentru îndepărtarea urmelor de reactiv, deoarece sarea de sodiu este solubilă în apă, apoi cu 3—5 ml alcool concentrat, cu 3—5 ml eter, se usucă la vid și se cîntărește. Filtrarea și spălarea durează circa 5 minute. Evident, în acest caz, nu mai este necesar să se adauge acetatul de sodiu pentru tamponare: $f = 0{,}2125$ ($\bar{1}{,}32737$).

Determinările au fost făcute pe aceeași soluție titrată de sulfat de cadmiu, iar probele au fost măsurate cu microbiureta. În tabela 3, sînt cuprinse datele experimentale obținute după metoda de mai sus.

Tabela 3

Nr. crt.	Soluții ml	Mercaptidă g	Cd experim. %	Cd calculat g	Diferență mg	Δ%
1	6	0,3218	0,068385	0,068190	+0,195	+0,28
2	5,5	0,2940	0,062477	0,062508	−0,031	−0,05
3	5	0,2672	0,056781	0,056825	−0,044	−0,08
4	4,5	0,2414	0,051299	0,051143	+0,156	+0,30
5	4	0,2147	0,045624	0,045460	+0,164	+0,36
6	3,5	0,1874	0,039824	0,039778	+0,046	+0,11
7	3	0,1608	0,034172	0,034095	+0,077	+0,22
8	2,5	0,1336	0,028390	0,028413	−0,023	−0,08
9	2	0,1072	0,022781	0,022730	+0,051	+0,22
10	1,5	0,0802	0,017043	0,017048	−0,005	−0,03
11	1	0,0535	0,011369	0,011365	+0,004	+0,004
12	0,5	0,0268	0,0056951	0,0056825	+0,0126	+0,22

Aplicînd calculul statistic, obținem următoarele valori:

$M = 100{,}12$; $S^2 = 2{,}64 \cdot 10^{-2}$; $P\% = 1{,}01 \cdot 10^{-1}$; $n = 12$

Și de data aceasta, s-a calculat media valorilor Cd %, pe care nu le-am trecut în tabelă, ele reieșind și din valoarea Δ%.

Interpretînd datele tabelei 3, cum și pe cele statistice ajungem la aceleași concluzii în ce privește precizia și sensibilitatea metodei descrise, ca și în cazul datelor tabelei 2.

Comparînd cele două metode constatăm următoarele:

În ce privește precizia și sensibilitatea, nu există nici o deosebire esențială între cele două metode. De asemenea, ambele metode sînt la fel de rapide, timpul necesar pentru o determinare fiind de aproximativ 45 minute, în ambele cazuri. Aspectul precipitatului diferă, și anume în cazul dozării în mediu alcoolic este cristalin, iar în cazul dozării în soluții alcaline este amorf și, uneori, nu depune. Din cauza densității mai mari a soluției, uneori precipitatul se aglomerează la suprafață.

Deosebirea esențială între cele două variante constă în prepararea și stabilirea reactivului. La prepararea soluției de mercaptidă de sodiu pentru a obține un reactiv corespunzător se lasă un exces de mercaptan, ceea ce înseamnă o pierdere. De asemenea soluția de mercaptidă de sodiu se oxidează ușor și, deci, reactivul se prepară la nevoie și, pentru a nu avea pierderi de soluție și de data aceasta trebuie să se calculeze aproximativ cantitatea de reactiv necesară dozării.

Din aceste motive, recomandăm dozarea cu soluție alcoolică de reactiv. În acest caz, s-ar părea că metoda este neeconomică datorită consumului de alcool, care însă se poate recupera și reutiliza.

Metoda de dozare cu soluția de mercaptidă de sodiu devine însă avantajoasă atunci cînd cadmiul se dozează în serie și poate că acest studiu efectuat în mediu alcalin va deschide perspective interesante pentru cazul separării elementelor. Această tendință ne-a determinat să facem aceste încercări.

Concluzii

1. Metoda propusă de noi pentru dozarea cadmiului este exactă și sensibilă datorită greutății moleculare mari a combinației formata (528,978) iar erorile sînt cuprinse între limitele ± 0,3%.

2. Este rapidă, durata unei determinări fiind de aproximativ 45 de minute.

3. În lucrarea de față se propun două variante pentru dozarea cadmiului cu același reactiv. În cazul cînd se dozează cadmiul în mod sporadic, propunem utilizarea variantei prin solubilizarea mercaptanului în alcool, iar în cazul

cînd se dozează cadmiul în serie, propunem utilizarea soluției de mercaptidă de sodiu ca reactiv de precipitare. Aceste recomandări le facem datorită faptului că în dozările în serie se consumă cantități mari de reactiv.

4. Prin metoda propusă se poate doza cadmiul și în prezența metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase.

5. Sinteza reactivului utilizat este simplă și ușor reproductibilă în orice laborator de chimie, necesitînd aparatură și substanțe ușor accesibile.

6. Comparînd metoda de față cu cele publicate în notele I [12] și II, se constată următoarele:

În ce privește precizia și sensibilitatea metodelor propuse, nu există deosebiri esențiale, din care motiv le recomandăm pe toate trei. În ce privește rapiditatea metodelor descrise, datorită faptului că la metoda de dozare a cadmiului cu monofenilhidrazodiacarbontioamidă precipitatul se usucă la etuvă, această metodă reclamă un timp mai îndelungat de lucru circa două ore față de 45 de minute cît necesită metodele propuse în ultimele două note, care sînt, deci, mai rapide.

Tehnica de lucru diferă și ea de la o metodă la alta, în funcție de caracteristicile reactivului și de forma precipitatului obținut.

Datorită faptului că metoda de dozare a cadmiului cu mercaptida de sodiu este mai economică și reclamă o tehnică simplă, o recomandăm numai pentru dozările cadmiului în serie, din motivele specificate în lucrare.

Laboratorul de chimie analitică
Facultatea de farmacie
Cluj

Bibliografie

1. Wieser H.B. și Durham E.J., J. *Phys. Chem.*, 1928, 32, 1061. Darbinian M.V. și Arutiunian A.A., *Izv. AN.* Arm. S.S.R., fiz-matem, estestv. i tehn n. 9. 2. 1956, 23—29.
Denk G. și Alt J., Z. *anorg. u. allg. chem.*, 1956, 285, nr. 3—6, 134—142. Juin.
Wiekbold R., Fresenius, Z. *analyt. chem.* 1956, 152, 5.
Spacu G. și Kuraš M., *Chem Z.* 1953, I, 445.
2. Macarovici C.G., *Manual de chimie analitică cantitativă.* Gravimetria pag. 135—136.
3. Hobart H. Willard și George M. Smith, *Chem. Z.* 1939, II, 2819.
Siniakova S.I., *Chem. Z.*, 1942, I. 392.
Arnaldo Liberti și Cervone E., *Chem. Z.* 1951, I, 764.
Ramaiah N.A., Agarwal S.K.D. și Gupta S.L. *Naturwissenschaften*, 1956, 43, nr. 9, 197, Mai.
Silver S., Kethely T.V. și Kriete H.A., *Chem Z.* 1951, I. 3095.
Fischer H. și Leopoldi G., *Mikroch. Act.*, 1937, I, 30.
Tanaka N., Oiwa I.T. și Kodama N., *Analit. Chemistry* 1956, 28. nr. 10, 1555—1559.
4. Macarovici C.G., *Manual de chimie analitică can. titativă.* Gravimetria pag. 128, 137, 139, 143.
5. Dick J., *Zeitschrft. f. analyt. chem.*, 82, 401—15, 1930.
Dick J., *Ztschrft. f. analyt. chem.*, 78, 414—17, 1929.
6. Spacu G. și Dick J., *Travaux du laboratoire de chimie anorganique et analityque de l'Université de Cluj*, vol. 4, 1928—1930 pag. 241.
Spacu G. și Suciu G., *Travaux du laboratoire de chimie anorganique et analitique de l'Université de Cluj*, vol. 4, 1928—1930 pag. 409.
Wenger P. și Masset F., *Helv. chim. Acta*, 1940, 23, 34.
Souchay P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1940, 7, 797.
Gusev S.I., *Jurnal analiticeskoi himii, Iv.* 1949, nr. 3, 175—182.
Corenman I.M., *Chem. Z.* 1939, I, 2650.
Dick J. și Mihai Fr., Acad. R.P.R. Baza Timișoara Studii și cerc. șt. III, 1956, nr. 1—2, 67—71.
Dick J. și Ristici J., Acad. R.P.R. Baza Timișoara, Studii și cerc, șt. IV, 1957, nr. 1—2, 55—59.
Barcelo J. *Chem. Z.* 1934, II, 1960.
7. Spacu G. și Kuraš M., *Chem. Z* 1935, II, 2984.
Kuraš M., *Chem. Z.* 1939, XX, 3605; 1941, II, 84; 1942, I, 2040.
8. E. Popper, V. Junie, L. Popa; *Studii și cercetări de chimie* 1956, 1—4, VII, pag. 89.
9. Popper E., Ariton N, Proinov L, Crăciuneanu R., *Rev. de Chimie* A.S.I.T. nr. 9, 1957. 594.
10. Freund u. Ingart., Ber. 28, 1955.
Silberg A., Simiti I, Cosma N, Proinov I. *Asupra unor adiții la senevoli* Nota I (sub tipar).
11. Popper E., Junie V., Popa L., Roman L., *O nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea cadmiului cu alilmonoamida acidului hidrazin N-N'-bistiocarbonic* (sub tipar).
12. Popper E., Popa L., Junie V., Roman L., *Rev. de Chimie* A.S.I.T. nr. 11, 1957, 714.

O METODĂ MANGANOMETRICĂ INDIRECTĂ PENTRU DETERMINAREA NITRAȚILOR ÎN APĂ

D. Ceaușescu și F. Pîrvu

Determinarea nitraților în apă prin titrare cu indigo după Marx-Tromsdorf-Mayrhofer prezentînd un interes deosebit prin rapiditatea sa, a fost reluată în decursul timpului de către diverși autori, care au adus succesiv o serie de modificări și îmbunătățiri [1, 2, 3, 4]. Reacția ce se produce este oxidarea indigoului albastru, la izatină galbenă. Titrarea se conduce în mediu puternic sulfuric. În locul indigoului, se poate folosi și indigo-carminul (indigosulfonat de sodiu). Recent a fost publicată o metodă de titrare directă cu indigocarmin, aplicată la determinarea nitraților în apa de cazan [5].

În această lucrare, se descrie o metodă de determinare a nitraților prin adaos de indigocarmin în exces, după care indigocarminul rămas nereacționat se titrează cu permanganat de potasiu.

Indigocarminul prezintă, față de indigo, avantajul preparării soluției prin dizolvare directă în apă. Adăugînd indigocarminul în exces și lăsînd un timp de reacție, se asigură, pe de o parte decurgerea procesului de oxido-reducere, totdeauna în aceleași condiții de aciditate, iar pe de altă parte, se asigură producerea totală a reacției. Rezultatele obținute, prezentate în tabela 1, arată o foarte bună reproductibilitate. Virajul de la albastru — prin verde — la galben, ce se produce la retitrarea cu permanganat, este mai net decît virajul de la galben — prin verde la albastru, ce se produce la titrarea directă cu indigo.

Titrarea se conduce în prezență de ioni Cl^- ce favorizează reacția [2]. S-a căutat a se adăuga Cl^- în cantitate atît de mare, încît variațiile de concentrație ale clorurilor în apele naturale să nu influențeze.

Variații mici ale concentrației H_2SO_4 nu influențează de loc reacția, după cum reiese din tabela 2.

Prezența substanțelor reducătoare din apa de analizat stînjenește determinarea nitraților, atît în cazul metodelor de titrare directă cu indigo sau cu indigocarmin, cît și în cazul metodei de față.

Tabela 1

Nr. crt.	KNO_3 0,001 M ml	Apă distilată ml	NaCl 13,5% ml	Indigo-carmin 0,001 M ml	H_2SO_4 conc. ml	Durata de şedere min	Apă distilată adăugată ml	$KMnO_4$ 0,0004 M folosită la retitrare ml
1	0	5	0,4	5	10	2	40	8,05
2	0	5	0,4	5	10	2	40	8,15
3	0	5	0,4	5	10	2	40	8,20
4	0	5	0,4	5	10	2	40	8,15
5	0,25	4,75	0,4	5	10	2	40	7,30
6	0,25	4,75	0,4	5	10	2	40	7,35
7	0,25	4,75	0,4	5	10	2	40	7,40
8	0,25	4,75	0,4	5	10	2	40	7,35
9	0,50	4,50	0,4	5	10	2	40	6,70
10	0,50	4,50	0,4	5	10	2	40	6,80
11	0,50	4,50	0,4	5	10	2	40	6,70
12	0,50	4,50	0,4	5	10	2	40	6,80
13	1	4	0,4	5	10	2	40	5,50
14	1	4	0,4	5	10	2	40	5,60
15	1	4	0,4	5	10	2	40	5,55
16	1	4	0,4	5	10	2	40	5,55
17	2	3	0,4	5	10	2	40	4,35
18	2	3	0,4	5	10	2	40	4,40
19	2	3	0,4	5	10	2	40	4,35
20	2	3	0,4	5	10	2	40	4,35
21	3	2	0,4	5	10	2	40	3,15
22	3	2	0,4	5	10	2	40	3,15
23	3	2	0,4	5	10	2	40	3,10
24	3	2	0,4	5	10	2	40	3,15
25	4	1	0,4	5	10	2	40	2,25
26	4	1	0,4	5	10	2	40	2,30
27	4	1	0,4	5	10	2	40	2,25
28	4	1	0,4	5	10	2	40	2,25
29	5	0	0,4	5	10	2	40	1,35
30	5	0	0,4	5	10	2	40	1,40
31	5	0	0,4	5	10	2	40	1,30
32	5	0	0,4	5	10	2	40	1,35

Eliminarea influenţei substanţelor reducătoare se face prin compensare, scăzînd din rezultat consumul de permanganat ce se datoreşte acestora, în condiţiile de lucru date.

Pe baza unei serii de încercări făcute pe ape naturale fără nitraţi, ale căror rezultate sînt prezentate în tabela 3, s-a găsit că permanganatul necesar oxidării substanţelor reducătoare prin titrare directă la 60—70°C, condiţii în care se face determinarea nitraţilor, reprezintă 45 ± 15—20% din consumul de permanganat determinat la fierberea de 10 minute [6]. În acest caz, reproductibilitatea este influenţată de micile variaţii de temperatură, de la o probă la alta, ale soluţiilor de titrat, ca şi de micile diferenţe ale vitezei de titrare. Consumul de permanganat al substanţelor reducătoare din apă — gradul de oxidare şi cinetica oxidării — depind de modul şi de condiţiile în care se face oxidarea. Determinarea nitraţilor în prezenţa substanţelor reducătoare din apele naturale, în raport cu determinarea în apă distilată, arată aceleaşi rezultate.

Este recomandat să se dilueze apa de determinat pînă la o oxidabilitate de 5—10 mg $KMnO_4$/l şi să se adauge la rezultat 0,15, respectiv 0,3 ml $KMnO_4$ 0,0004 M. Eroarea, în acest caz, este de cel mult 0,1—0,2 ml $KMnO_4$ 0,0004 M, şi determinarea este sigură.

Datele din tabela 3 sînt valorile extreme găsite.

Tabela 2

KNO_3 0,001 M ml	Apă distilată ml	NaCl 13,5% ml	Indigo-carmin 0,001 M ml	H_2SO_4 conc. ml	Durata de şedere min	Apă distilată adăugată ml	$KMnO_4$ 0,0004 M folosit la retitrare ml
0,50	4,50	0,4	5	10	2	40	7,60
0,50	4,50	0,1	5	10	2	40	7,60
0,50	4,50	0,3	5	10	2	40	7,60
0,50	4,50	0,5	5	10	2	40	7,60
0,50	4,50	0,6	5	10	2	40	7,60
0,50	4,50	1	5	10	2	40	7,90
5	0	0,4	5	10	2	40	1,30
5	0	0,1	5	10	2	40	1,20
5	0	0,3	5	10	2	40	1,30
5	0	0,5	5	10	2	40	1,30
5	0	0,6	5	10	2	40	1,30
5	0	1	5	10	2	40	1,60
0,50	4,50	0,4	5	9,5	2	40	7,60
0,50	4,50	0,4	5	10,5	2	40	7,60
5	0	0,4	5	9,5	2	40	1,30
5	0	0,4	5	10,5	2	40	1,30

Tabela 3

Luat pentru determinare	NaCl 13,5% ml	Indigocarmin 0,001 M ml	H_2SO_4 conc. ml	Durata de şedere min	Apă distilată adăugată ml	$KMnO_4$ 0,0004 M folosit la retitrare ml
10 ml apă distilată	0,4	—	10	2	40	1,9—2,1*
5 ml apă nat. cu oxidabilitate 10 mg $KMnO_4$/l + 5 ml apă distilată	0,4	—	10	2	40	2,2—2,4*
5 ml apă nat. cu oxidab. 20 mg $KMnO_4$/l + 5 ml apă dist.	0,4	—	10	2	40	2,5—2,7*
5 ml apă nat. cu oxidab. 38 mg $KMnO_4$/l + + 5 ml apă distilată	0,4	—	10	2	40	2,9—3,3*
1 ml KNO_3 0,001 M + 4 ml apă dist.	0,4	5	10	2	40	5—5,1
1 ml KNO_3 0,001 M + 2,5 ml apă nat. cu oxidab. 20 mg $KMnO_4$/l + 1,5 ml apă dist.	0,4	5	10	2	40	5,3—5,4
1 ml KNO_3 0,001 M + 4 ml apă nat. cu oxidabilitate 20 mg $KMnO_4$/l	0,4	5	10	2	40	5,4—5,6

*) — Titrarea s-a făcut cu aceeaşi viteză ca în cazul retitrării indigocarminului în exces cu permanganat, pînă la o culoare violet-roz stabilă, timp de un minut.

Reacţia de oxido-reducere ce se produce, după cum se ştie, nu este stoechiometrică. Concentraţia nitraţilor se stabileşte cel mai comod cu ajutorul unui grafic de etalonare (fig. 1).

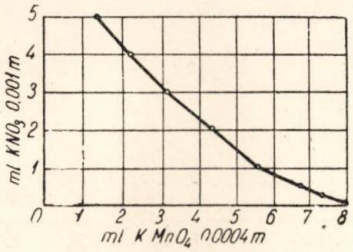


Fig. 1. Grafic de etalonare

Efectuarea determinării

Reactivii

— indigocarmin 0,001 *M*; 0,4662 g indigocarmin se aduc la 1 *l* cu apă distilată;

— $KMnO_4$ 0,0004 *M*;

— H_2SO_4 conc. *);

— NaCl 13,5%;

— KNO_3 0,001 *M*; 0,1011 g KNO_3 p. a. se aduce în balon cotat la 1 *l* cu apă distilată.

Mersul analizei

5 ml apă de determinat, măsuraţi exact, se introduc într-un balon de 100 ml. Se adaugă 0,4 ml NaCl 13,5%, 5 ml indigocarmin 0,001 *M* exact măsurat, apoi, în porţiuni mici, 10 ml H_2SO_4 conc. agitînd continuu. Se lasă două minute în repaos, apoi se adaugă 40 ml apă distilată. Se titrează cu $KMnO_4$ 0,0004 *M*, introdus picătură cu picătură, agitînd bine de fiecare dată pînă la prima nuanţă net galbenă. Schimbările de culoare ce se produc sînt: albastru, verzui, galben-verzui, galben-net.

La volumul de $KMnO_4$ 0,0004 *M* găsit, se face o corecţie ţinînd seamă de $KMnO_4$ consumat pentru oxidarea substanţelor reducătoare, în funcţie de oxidabilitate conform STAS [6], astfel:

+ 0,15 ml $KMnO_4$ 0,0004 *M* pentru oxidabilitate de 5 mg $KMnO_4$/l;

+ 0,3 ml $KMnO_4$ 0,0004 *M* pentru oxidabilitate de 10 mg $KMnO_4$/l;

+ 0,6 ml $KMnO_4$ 0,0004 *M* pentru oxidabilitate de 20 mg $KMnO_4$/l.

Pentru valorile intermediare se interpolează.

În cazul unei oxidabilităţi de peste 10 mg $KMnO_4$/l, pentru a avea rezultate sigure, este recomandabil a se dilua apa de analizat pînă la o oxidabilitate de 5—10 mg/l.

Concentraţia nitraţilor se stabileşte cu ajutorul unui grafic de etalonare, întocmit pe baza unei serii de determinări pe soluţii de KNO_3 de concentraţie cunoscută, în aceleaşi condiţii şi cu aceeaşi reactivi.

*) Acidul sulfuric poate avea urme slabe de nitraţi şi o oarecare putere reducătoare, deoarece acestea se compensează.

Bibliografie

1. Erwanno Cavazo L., *Ext. aus. Atl. del II Congresso Nationale di Chimie applic.* 755, 19/8—1912 (23 bis 28/9—1911) Turin C. 1912, II, 1064.
2. Reuss A., *Z. f. Untersuch. d. Nahr. u. Genussmittel*, 41, 1922, 176.
3. Mayer O. H., *Z. f. Untersuch. d. Lebensmittel*, 66, 1933, 193.
4. Neumann C. W., *Neue Wege der Wasseranalyse*, Leipzig, 1952.
5. Balekin P. V. şi Epeikina K. P., *Energetic*, 8, 1956, 10.
6. * * *, STAS 3002-52.

Institutul de Igienă R.P.R.
Filiala Timişoara
Secţia de Igienă Comunală
Laboratorul de Fizico-Chimie

DOZAREA IMPURITĂŢILOR ÎN SELENIUL INDUSTRIAL

V. Bărcănescu, E. Potamian şi V. Bartos

Problema dozării impurităţilor în seleniul industrial a fost studiată în vederea posibilităţii punerii la punct a unor metode, care să permită determinarea impurităţilor în condiţiile laboratoarelor industriale. Avînd în vedere necesitatea purificării înaintate a seleniului, s-au luat în considerare toate impurităţile aflate obişnuit în seleniu pentru ca purificarea să se poată face raţional, pe baze sigure.

În literatura studiată, s-au găsit cîteva metode de dozare a unor impurităţi, care au fost încercate. Astfel, dozările sulfului, telurului, arsenului, au dat rezultate bune, prin reproductibilitatea lor. Aceste metode fiind date într-o formă simplă, accesibilă oricărui laborator utilat, au fost adoptate, după ce au fost perfect verificate şi puse la punct în amănunt.

Pentru celelalte elemente de impurificare, în literatură s-au găsit puţine date, sub forma unor determinări separate şi cu un mod complicat de lucru.

Am considerat că metodele de executare a determinărilor prin calcinare a unor cantităţi de seleniu, nu pot corespunde cerinţelor, din următoarele motive:

a) calcinarea seleniului nu se poate face în creuzet de platină, din cauza posibilităţii corodării parţiale sau chiar a distrugerii acestuia, rămînînd posibilă doar efectuarea calcinării în creuzete de porţelan;

b) reluarea cantitativă a reziduului care adeseori se lipeşte de pereţi, nu ar fi posibilă decît printr-o dezagregare cu carbonat, sau alt fondant, ceea ce, desigur, că duce la o impurificare, datorită corodării creuzetului;

c) este foarte probabil ca unii oxizi mai volatili, cum ar fi oxidul de plumb, bismut etc., să se piardă parţial prin calcinare.

Pentru aceste motive s-a conceput o metodă de analiză generală, în care calcinarea să fie exclusă. După un studiu amănunţit, s-a ajuns la ideea tratării probei de seleniu după dizolvare în acid azotic şi evaporare cu sulfură de sodiu, în mediu amoniacal. În urma tratării cu acest reactiv, seleniul trece aproape cantitativ în soluţie, în timp ce impurităţile ca: Pb, Cu, Bi, Fe Al, Zn, Ag, Mn, etc. rămîn cantitativ precipitate sub formă de sulfuri (sau hidroxizi). Prin filtrare, impurităţile care pot fi colectate dintr-un volum mare de soluţie, rămîn pe filtru, de unde pot fi reluate şi determinate pe rînd.

Acest procedeu duce la posibilitatea determinării tuturor impurităţilor printr-o singură cîntărire, ceea ce este un avantaj pentru o analiză generală.

S-a presupus şi este posibil ca seleniul să ia parte la precipitarea acestor elemente prin formarea de seleniuri sau sulfoseleniuri. Aceasta a reieşit şi din faptul că la această precipitare rămîne inclusă şi o cantitate mică de seleniu sub formă de seleniuri sau sulfoseleniuri care se menţine chiar după spălări repetate, ceea ce ne-a făcut să recurgem la separarea ultimelor resturi prin întrebuinţarea unui reducător potrivit, avînd în vedere că prezenţa seleniului încurcă unele determinări (de Pb, Cu etc.).

Mersul analizei este prezentat schematic în cele ce urmează :

Seleniu cu impurităţi

(1) | Dizolvare în HNO_3 ; aducere la sec

↓

acid selenios
azotaţii impurit.
SnO_2
SiO_2
gangă

(2) | Reluare cu apă şi HNO_3 ; filtrare

↓

Soluţie A
acid selenios
azotaţi impurit.

(6) | Tratare cu NH_4OH

↓

Selenit de amoniu +
$Fe(OH)_3 + Al(OH)_3 + Bi(OH)_3$
$Pb(OH)_2 + [Cu(NH_3)_4]^{2+} + [Zn(NH_3)_4]^{2+}$
$Mn(OH)_2 + [Ag(NH_3)_2]^{+}$

(7) *Tratare* cu Na_2S solid ; Na_2S pînă la dizolvarea pp. de seleniu → *Soluţie C* (brună-roşcată) sulfoseleniura de Na

Precipitat C
Fe_2S_3, $Al(OH)_3Bi_2S_3$
PbS, CuS, Ag_2S (MnS)

(8) *Dizolvarea în* HNO_3 2*n* (1 : 4) fierbere 10 min şi filtrare → *Reziduu D* (rest de seleniu)

Soluţie D
Azotaţi de Fe, Al, Bi,
Pb, Cu, Ag.

(9) Evaporare la sec de 2 ori cu HCl
Reluare cu apă + HCl (filtrare) → *Precipitat E* (AgCl)

(10) | Determinare (Ag)

Soluţie E
Cloruri cu resturi de azotaţi
concentrare, adăugare de HCl

(10) Tratare cu $NH_2OH \cdot HCl$ (solid) încălzire, depunere 10—15 min, filtrare → *Precipitat F* ultimele resturi de Se

Soluţie F

(11) Acidulare cu H_2SO_4
evaporare pînă la vapori de SO_3
răcire
diluare cu apă
fierbere 15 min lăsat 12 ore
filtrare → *Precipitat G* $PbSO_4$

Reziduu A
SnO_2 + gangă + SiO_2

(3) | *Dizolvare* în apă cu HCl conc. apoi H_2O

↓

Reziduu B
SiO_2 + gangă

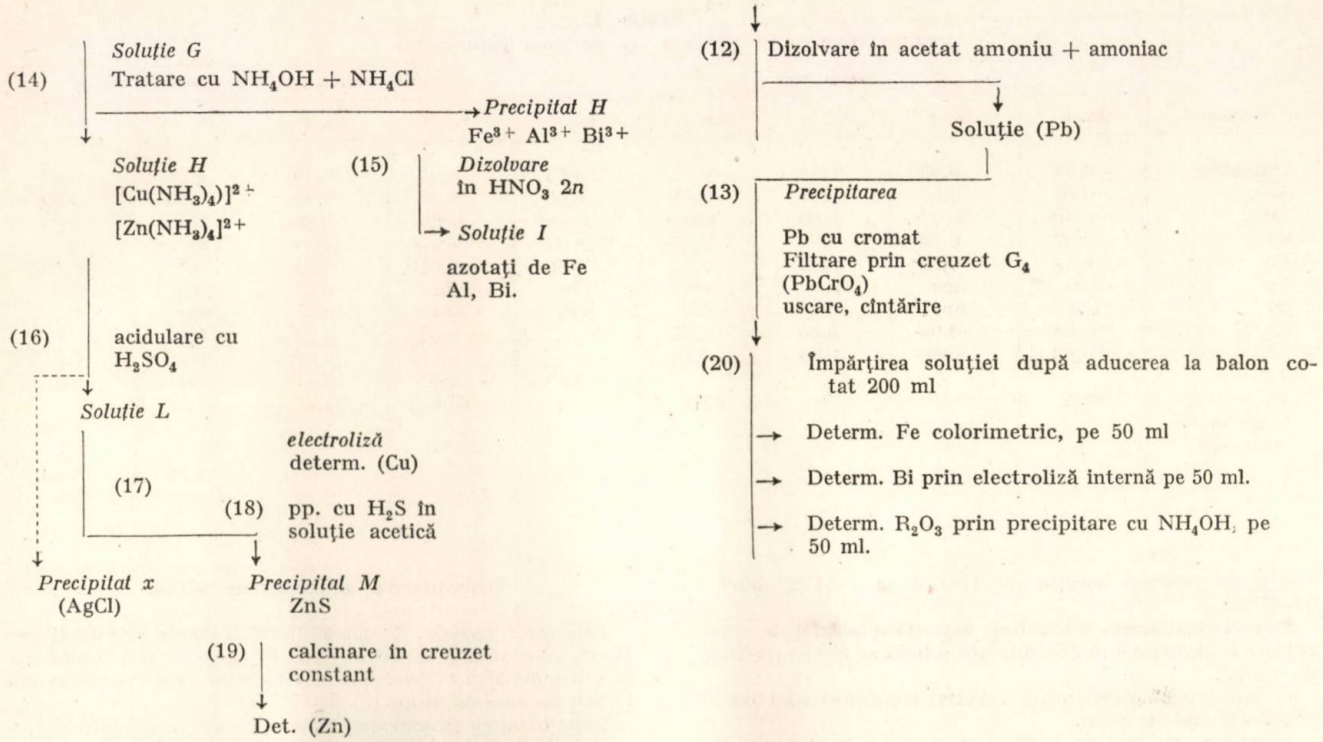
(5) *Tratare* cu HF → oxizii din gangă

↓

SiO_2

Soluţie B

(4) | Sn ↓ *Dozarea* (Sn)



Notă : Argintul poate apare ca precipitat *x* la operația (16) în loc de precipitat *E* la operația (9), datorită mascării ionilor Ag^+.

Modul de lucru. O cantitate cîntărită (5—10 g) de seleniu (cu impurități) se pune într-un pahar de 400 ml, se adaugă cîte puțin HNO_3 deoarece se produce o spumă care poate ieși din pahar. După ce reacția violentă s-a potolit, paharul, acoperit cu o sticlă de ceas, se încălzește, pentru ca tot seleniul să se dizolve. Urmează evaporarea pe baie de apă pînă la sec (de două ori cu HNO_3 concentrat) pentru insolubilizarea SiO_2 se reia cu apă caldă cu puțin HNO_3, se filtrează și se spală cu apă. Precipitatul de pe filtru împreună cu acesta se introduce imediat în paharul din care s-a filtrat, se acoperă cu HCl, se lasă 10 minute, după care se adaugă un volum egal de apă. Se filtrează și se determină apoi staniul, fie prin precipitare ca acid metastanic urmată de evaporări repetate cu HNO_3 concentrat, fie volumetric după punctele 3, 4 și 5 din schema de lucru.

Soluția de la punctul *A* se tratează cu NH_4OH pînă la miros puternic de amoniac, apoi se adaugă sulfură de sodiu solidă pînă la trecerea în soluție a seleniului depus în prima fază (se întrebuințează circa 160 g Na_2S pentru 10 g seleniu). Introducerea sulfurii de sodiu se face în porțiuni, agitîndu-se pînă la dizolvarea completă. Către sfîrșit lichidul ia o nuanță brună-roșiatică. Se filtrează imediat după depunerea sulfurilor (circa 10—15 min). Dacă la fundul paharului se observă un precipitat prea abundent, se mai adaugă sulfură de sodiu solidă, agitînd puternic pentru o cît mai completă dizolvare a seleniului. Spălarea se face cu o soluție diluată de sulfură de sodiu pînă la decolorarea filtrului. Filtrul, cu sulfurile elementelor ce impurifică, se introduce imediat în paharul din care s-a filtrat, unde se dizolvă prin tratare cu HNO_3 2*n* (1 : 4) și fierbere timp de 10 min după care se filtrează. Filtratul obținut (soluția *D*) se supune operațiilor menționate la punctul (9).

În soluția *E* obținută, se îndepărtează resturile de seleniu prin reducerea cu $NH_2OH \cdot HCl$, în mediu de HCl concentrat, chiar în prezența unor mici cantități de HNO_3. În acest scop, se evaporă la sec de două ori cu HCl concentrat. Plumbul separat prin operațiile de la punctul (11) se determină sub formă de cromat de plumb în modul cunoscut. Soluția *G* se tratează cu $NH_4OH + NH_4Cl$ (operația de la punctul 14) pentru a separa Fe, Al, Bi (eventual se adaugă apă de brom pentru Mn) de Cu, Zn.

Prin operațiile de la punctele (16), (17), (18) și (19), se determină cuprul și zincul prin metodele cunoscute.

Pentru separarea fierului, aluminiului și bismutului se aduce soluția la balon cotat de 200 ml. Bismutul se determină din 50 ml soluție prin electroliză internă. Pentru aceasta se adaugă o soluție de NaOH 5% pînă la ușoară tulbureală, apoi 2 g acetat de amoniu și 1—2 ml HNO_3 concentrat. În acest mediu se introduc cei doi electrozi *bine legați* (Pt și Pb p. a.). Bismutul se poate determina apoi fie prin cîntărirea electrodului, fie — mai precis — prin metoda volumetrică cu KJ sau tiouree.

În continuare se determină fierul și aluminiul cu amoniac, apoi fierul colorimetric în modul cunoscut.

Concluzii

Introducerea metodei de separare a impurităților cu sulfură de sodiu duce la rezultate reproductibile, cu o precizie suficientă unei analize de laborator industrial.

Expunerea metodei s-a făcut în amănunte în ceea ce privește modul de separare a impurităților deoarece această parte constituie originalitatea lucrării. Asupra dozării fiecărui element în parte nu s-a insistat avînd în vedere că acestea sînt operații cunoscute în laboratoare.

Determinarea telurului în seleniu

Principiul metodei. Separarea seleniului de telur, după trecerea lor în soluție, se poate face în mai multe moduri :

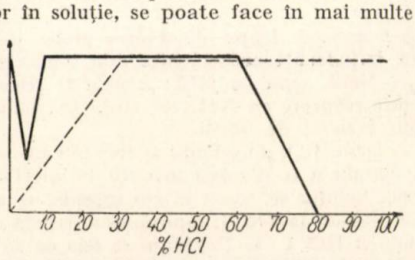


Fig. 1 Influența acidității asupra precipitării seleniului și telurului prin reducere.

a) prin precipitarea seleniului în mediu de HCl, puternic, deoarece după datele experimentale (a se vedea diagramele din fig. 1) în aceste condiții precipită numai seleniu. (HCl

Tabela 1

REZULTATELE UNOR ANALIZE DE SELENIU INDUSTRIAL

Substanțe	Seleniu brut					Seleniu de import 1		Seleniu de import	
	An. 1	An. 2	An. 3	An. 4	An. 5	An. 1	An. 2	An. 1	An.
Insolubile	0,58	0,62	0,55	0,56	0,63	0,08	0,09	0,05	0,07
SiO_2	0,61	0,62	0,64	0,61	0,68	0,09	0,09	0,08	0,09
SnO_2	urme	urme	0,09	urme	urme	urme	urme	urme	urme
Cu	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	urme	urme	urme	urme
Pb	0,62	0,58	0,62	0,72	0,69	0,04	0,04	0,024	0,028
Zn	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs
Bi	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs
Fe_2O_3	0,08	0,08	0,06	0,07	—	0,02	0,02	0,06	0,02
Al_2O_3	0,03	0,01	0,03	0,10	—	0,012	0,02	0,006	0,012
Ag	—	—	—	—	0,10	abs	abs	abs	abs
Se	97,5	—	—	97,8	—	99,6	99,8	97,5	97,9
Reziduu la calcinare	—	—	—	—	—	—	—	0,7	0,7
S	—	—	—	—	—	—	—	0,21	0,23
Te	—	—	—	—	—	—	—	0,8	0,9

100% se consideră soluție de HCl de $d = 1{,}175$, adică 34,42%);

b) prin volatilizarea seleniului, datorită diferenței de volatilizare a seleniului față de telur din soluția de H_2SO_4 (pe baie de nisip);

c) prin întrebuințarea unor reactivi reducători selectivi ai seleniului față de telur.

După această separare, care practic se face după separarea cu H_2S a Se, Te de elementele din grupa a III-a analitică, se trece la precipitarea telurului cu hipofosfit de sodiu, care apoi se determină prin cîntărire.

În lucrările noastre am ales separarea seleniului de telur prin metodele de la punctele *b* și *c* pentru cantitățile mici de telur existente căutînd a evita antrenarea (coprecipitarea telurului alături de seleniu).

Modul de lucru. 20 g seleniu brut se trec într-un balon Erlenmeyer de 100 ml, se adaugă 60 ml HNO_3 și se încălzește agitîndu-se mereu pînă ce seleniul se dizolvă. Lichidul se trece într-o capsulă de porțelan, se adaugă 20 ml H_2SO_4 și se evaporă pe baie de nisip pînă la sec. Reziduul se trece cu 20 ml HCl 1 : 1 cald într-un pahar de laborator și se adaugă apă pînă la 300 ml, după care se introduce un curent de H_2S. Sulfurile impurităților, seleniul și telurul depus se filtrează. Precipitatul se dizolvă în HNO_3 concentrat, se adaugă H_2SO_4 și se evaporă din nou pe baia de nisip. Reziduul se reia cu 20 ml HCl 1 : 2, se adaugă de două ori cîte 0,5 g $FeSO_4$, la temperatura băii de apă și se filtrează. Filtrul se spală cu HCl 1 : 1. În soluția conținînd 15 ml HCl în 300 ml volum total, se adaugă la rece circa 200 ml soluție de hipofosfit de sodiu 10%, încălzindu-se pe baia de apă, sub barbotare de aer pînă la clarificare. După cîteva ore se filtrează precipitatul printr-un creuzet G_4, se spală cu acid clorhidric diluat, cu apă, apoi cu alcool, se ține în etuvă la 105°C, timp de două ore, se răcește și se cîntărește.

Determinarea sulfului în seleniu

Principiul metodei. După dizolvarea probei de seleniu în acid azotic se îndepărtează seleniul prin evaporări succesive cu HNO_3 + NaCl, apoi cu HCl; urmele de seleniu se îndepărtează prin reducere cu $NH_2OH \cdot HCl$. În soluție se precipită sulful ca sulfat de bariu.

Modul de lucru. 10 g de seleniu se trec într-un balon Erlenmeyer de 500 ml și se dizolvă în circa 40 ml HNO_3 concentrat la cald. Soluția se trece într-o capsulă, se adaugă 1 g NaCl și se evaporă la sec. Evaporarea se repetă de 2—3 ori prin reluare cu HCl 1 : 1. Reziduul se reia cu 25 ml H_2O și cîteva picături de HCl și se trece într-un pahar de laborator de 200 ml. Urmele de seleniu se îndepărtează prin introducerea a 3—4 g $NH_2OH \cdot HCl$ în modul cunoscut (încălzire timp de 15 min pînă la fierbere). Se filtrează și în soluție se precipită SO_4^{2-} cu o soluție 10% $BaCl_2$.

Determinarea arsenului în seleniu

Principiul metodei. Deoarece prin tratarea seleniului cu HNO_3 arsenul este oxidat la $(AsO_4)^{3-}$ care nu este volatil, se face o îndepărtare prealabilă a seleniului prin evaporare cu H_2SO_4 pe baie de nisip.

După reluarea cu acid clorhidric se separă urmele de seleniu cu sulfat de hidrazină, după care se trece la distilarea arsenului.

Modul de lucru. 10 g seleniu se introduc într-un balon Erlenmeyer de 300 ml se adaugă 30 ml HNO_3 concentrat și se încălzește pînă ce proba se dizolvă. Totul se trece într-o capsulă, se adaugă 30—50 ml H_2SO_4 1 : 1 și se evaporă pe baie de nisip; operația se repetă. Reziduul se reia cu HCl 1 : 2, se trece în balon de distilare cu refrigerent ascendent, se adaugă circa 5 g sulfat de hidrazină și se încălzește la flacără mică timp de o oră. După răcire, se adaugă 1—2 g KBr, 75—100 ml HCl concentrat și încă 3—6 g sulfat de hidrazină. Distilatul care conține tot arsenul ca $AsCl_3$ se prinde într-un balon Erlenmeyer, care are pe fundul său puțină apă (ușor acidulată cu HCl). Arsenul se determină prin adăugare de H_2SO_4 20% și titrare cu soluție $KBrO_3$ 0,1 *n*.

1 ml soluție $KBrO_3$ 0,1 $n = 0{,}0037450$ g As.

În tabela 1 sînt trecute rezultatele obținute de noi la analiza unor probe de seleniu industrial.

Bibliografie

1. Gmelin, *Handbuch der anorg. Chemie*, 1942 sept. 10 Teil A. p. 284 (det. impurităților Cu, Bi, Cd, Sn, As în acid selenios).
2. * * *, Determinarea impurităților în seleniu (Ag, Cu, As, Fe) *Analyse der Metalle* 1954 p. 7—12.
3. Ciuhlanter V. G., Produsul de solubilitate al seleniților unor metale. *J. neorg. him.* 1, 10—1956, 2300 (revista referate chimice 5—19—1957—34).
4. Mellor, *Treatise of inorg. hemistry* vol. X. 1956.
5. Kolthof E. B. *Textboock of quant. inorg. analysis*, 1956.
6. Sandel E. B., (N. Y. 1944) *Colorometric determination of traces of metals.*
7. Treadwell F. P., *Handbuch für Anal. Chemie* (pag. 239) ed. 11.
8. * * *, STAS 1776-50, plumb, metode de analiză.
9. Welcher H., *Organic analytical reagent* vol. I—IV.
10. Dîmov A. M., *Analiza tehnică a minereurilor și metalelor* (Editura Tehnică — trad. din l. rusă).
11. Titova I. G., Det. cant. mici de selen, *Tr. Krasnodarsk in-ta pisci prom-sti* 11, 1955, 91.
12. Paţuk V.V. — *Metode rapide de det. a cant. mici de selen J. anal. himii* 12, 2, 1957, 230.
13. Solovuskov A.A. Fabricarea și utilizarea selenului și telurului *Him. nauka i prom. sti* 5, 1956, 543.

DETERMINAREA VOLUMETRICĂ A SiO_2 DIN CUARȚITĂ ȘI CARBURĂ DE SILICIU

(METODĂ DE ANALIZĂ RAPIDĂ)

F. Heltai și E. Beke

Industria actuală cere metode de analiză cît mai rapide, pentru ca, controlul procesului tehnologic și, prin aceasta, conducerea științifică a fabricației să se facă în cît mai bune condiții. Urmărind acest scop, prin aplicarea metodei de determinare volumetrică a SiO_2 din cuarțită și carbură de siliciu, am reușit să găsim o metodă foarte rapidă și suficient de precisă.

Pînă în prezent, în laboratorul uzinei noastre, pentru aceste determinări s-au folosit două metode: metoda clasică și o metodă rapidă.

Metoda clasică, cu toate că este o metodă precisă, prezintă dezavantajul că necesită un timp destul de îndelungat, circa 20 de ore, iar metoda rapidă folosită în acest scop pentru analiza cuarțitei (evaporarea directă cu HF) a dat rezultate destul de divergente și a necesitat, cu o singură evaporare, cel puțin 4—5 ore.

Metoda volumetrică se bazează pe fenomenul că acidul silicic în mediu puternic acid, în prezența ionilor F^+ formează cu ionii K^+ un precipitat greu solubil, K_2SiF_6. Acesta, spălat pînă la reacție neutră, se hidrolizează în apă fierbinte, conform reacției:

$$K_2SiF_6 + 3\ H_2O = 2\ KF + H_2SiO_3 + 4\ HF$$

Acidul fluorhidric obținut se poate titra direct cu o soluție etalon de NaOH, de unde se poate determina imediat conținutul în SiO_2.

Tabela 1

ANALIZA DE CUARȚITĂ

Denumirea probei	Conținut de SiO_2 obținut, în %	
	prin metoda clasică	prin metoda volumetrică
nr. 1	92,93	92,73
nr. 2	92,93	93,24
nr. 3	96,46	96,60
nr. 4	98,41	98,36
nr. 5	97,67	97,90
nr. 6	98,41	98,94
nr. 7	98,06	97,77
nr. 8	98,54	98,78
nr. 9	97,60	97,76

Tabela 2

ANALIZA DE CARBURĂ DE SILICIU

Denumirea probei	Conținut de SiO_2 obținut, în %	
	prin metoda clasică	prin metoda volumetrică
nr. 1	95,77	95,06
nr. 2	92,80	92,34
nr. 3	95,30	95,28
nr. 4	93,32	93,56

Rezultatele obținute cu această metodă sînt date în tabelele 1 și 2. Ele au fost controlate prin metoda clasică; diferența dintre rezultatele celor două metode a fost mult sub 0,7% nedepășind niciodată această cifră.

Modul de lucru

Circa 1 g de probă de analizat se cîntărește într-un creuzet de platină și se amestecă bine cu 5—6 g amestec format din 85 — 90% carbonat de potasiu și 10 — 15% acid boric. Menționăm că, din toate amestecurile întrebuințate, acesta a dat rezultatele cele mai bune. Deoarece metoda cere prezența ionilor K^+, nu se poate folosi Na_2CO_3. Amestecarea se face cu un fir de platină și tot materialul din creuzet se acoperă cu un strat subțire din amestec. Creuzetul se acoperă cu un capac de platină și se încălzește la flacăra unui bec de gaz, pînă ce se topește întreaga masă și încetează degajarea de CO_2. Se trece apoi creuzetul la suflător și se ține cinci minute.

Topitura din creuzet se reia cu apă distilată, creuzetul și capacul se spală cu HCl conc., topitura dizolvată se acidulează cu HCl conc., se introduce într-un balon cotat de 1 000 ml, se aduce cu apă la semn și se omogenizează.

Se iau 100 ml soluție din balonul cotat și se fierb 1—2 minute, după adăugarea de 8—10 ml HCl conc. Soluția se răcește pînă la 30—40°C și se introduce cantitativ într-un pahar din masă plastică (polistiren, PVC, polietilenă etc.). Se adaugă apoi un g NaF sub agitație continuă și se saturează soluția cu KCl. Precipitatul se filtrează la trompa de vid și se spală pînă la reacție neutră cu o soluție de 7 g KCl dizolvat în 50 ml apă distilată + 50 ml alcool etilic.

Apoi, precipitatul spălat se introduce într-un Erlenmeyer, care conține circa 400 — 500 ml apă distilată fierbinte, se agită cîteva minute și se titrează cu NaOH $n/15$ în prezență de fenolftaleină, pînă la apariția constantă a culorii roz.

Calculul:

$$\%\ SiO_2 = 0{,}1\ \frac{f \cdot V}{g}$$

în care:

g este proba cîntărită, în g;

V — numărul de ml soluție NaOH $n/15$;

f — factorul soluției de NaOH $n/15$.

Dacă se cîntărește 1 g substanță de analizat, pentru 0,1 ml NaOH $n/15$ corespunde 0,01% SiO_2.

Avantajele metodei

— Durata redusă de analiză (circa 1 oră 30'), așa încît lucrînd în serie, un chimist poate executa 8—10 determinări în opt ore de lucru.

— Precizia suficientă.

ANALIZA RAPIDĂ A AMESTECURILOR SULFONITRICE ÎN VEDEREA CONTROLULUI FABRICAȚIEI

O. Frehden și Gh. Ionescu

Pentru analiza amestecurilor sulfonitrice, sînt întrebuințate, în general, două metode: una constă în determinarea acidității totale prin titrare cu hidroxid de sodiu și apoi determinarea acidului azotic cu ajutorul nitrometrului Lunge. Din diferență se obține — prin calcul — conținutul în acid sulfuric și în sfîrșit conținutul în apă.

Metoda cu nitrometrul este greoaie, cere experiență la executare, implică manipularea unor cantități destul de mari de mercur — agent toxic — și necesită timp.

A doua metodă prevede, de asemenea, determinarea acidității totale prin titrare cu hidroxid de sodiu, iar componenta care se determină din amestecul de acizi nu mai este acidul

azotic, care se îndepărtează prin încălzire cu formaldehidă, ci acidul sulfuric.

Şi această metodă este destul de greoaie şi de lungă durată. Îndepărtarea acidului azotic, de exemplu, necesită o încălzire într-o baie de glicerină, la 130°C; la această temperatură, HNO_3 este redus de formaldehidă pînă la NO, care se evaporă treptat din amestec, rămînînd acidul sulfuric, care se titrează la sfîrşit cu hidroxid de sodiu. Conţinutul în acid azotic şi apă se obţine prin calcul.

Cu toate că aceste metode sînt curent folosite la controlul fabricaţiei, din motivele arătate ele sînt foarte puţin potrivite pentru urmărirea continuă a compoziţiei amestecurilor nitrante din punctul de vedere al conţinutului lor în acid sulfuric, acid azotic şi apă. Aceasta ne-a făcut să studiem diferite metode menţionate în literatură, care permiteau o posibilitate pentru determinări rapide. Astfel, am încercat titrarea ionului sulfat după neutralizarea amestecului, prin precipitare cu clorhidrat de benzidină, filtrare şi titrarea precipitatului separat, cu hidroxid de sodiu. Metoda nu este suficient de precisă şi necesită timp.

O altă variantă încercată de noi a fost titrarea acidului azotic cu o soluţie de indigocarmin şi determinarea aciditătii totale. Această metodă este simplă, prezintă însă dezavantajul unui viraj insuficient de precis şi al necesităţii unei etalonări empirice.

În sfîrşit, ne-am oprit la titrarea ionului sulfat cu azotat de plumb, folosind drept indicator ditizon.

Această metodă, deşi a dat rezultate foarte bune, totuşi pentru a fi folosită ca metodă general valabilă la toate cazurile de determinare a sulfaţilor, cere respectarea unor măsuri indicate de noi.

Principiul metodei. Sulfatul de plumb este destul de solubil în soluţiile apoase, dar aproape insolubil în prezenţa solvenţilor organici, calitate pe care se bazează — de altfel — metoda clasică pentru determinarea plumbului ca sulfat. Sulfatul de plumb este complet insolubil într-un amestec de apă-etanol şi tot aşa de insolubil într-un amestec de apă-acetonă.

Dacă se adaougă o soluţie de azotat de plumb la o soluţie slab acidă de apă-acetonă, în care se află ioni de sulfat şi în care s-a introdus o cantitate mică de ditizonă, atunci culoarea ditizonei va trece din verde în purpuriu, (culoarea ditizonatului de plumb). Aceasta are loc abia cînd apare un exces suficient de mare de ioni de plumb în soluţie, deci după ce s-a produs precipitarea completă a ionilor de sulfat.

Este uşor de înţeles că metoda, aşa cum este descrisă, nu poate fi aplicată în prezenţa metalelor grele care reacţionează cu ditizona, sau în prezenţă de cloruri, care — în condiţiile date — dau cu plumbul precipitate insolubile. Titrările mai sînt împiedicate şi de prezenţa oxizilor de azot, care oxidează ditizona. Acesta este — de altfel — motivul pentru care precipitatul descris care se găseşte menţionat în literatură, nu a putut găsi pînă acum aplicare în practica de laborator. Se impunea deci găsirea unei modalităţi de îndepărtare a componenţilor deranjatori.

Metalele grele sînt îndepărtate prin precipitare la cald (circa 70°C) cu un mic exces de carbonat de sodiu în prezenţa azotatului de aluminiu, aşa cum se procedează la îndepărtarea arsenului la prepararea reactivilor lipsiţi de arsen. Hidroxidul de aluminiu adsoarbe şi include oxizii metalelor grele, în momentul precipitării, rezultînd un precipitat floconos — voluminos — cu suprafaţa internă mare, care se filtrează uşor; el reţine precipitatele de oxizi şi carbonaţi, împiedicînd astfel trecerea lor prin filtru. Se obţine un filtrat limpede, lipsit de metale grele, care nu mai dă o colorăţie cu ditizona; el se foloseşte pentru determinarea sulfatului pe cale volumetrică cu azotat de plumb.

În cazul prezenţei de cloruri, ele trebuie îndepărtate. Pentru aceasta, clorurile sînt precipitate cu azotat de argint în mediu acid; excesul de argint adăugat se îndepărtează prin precipitare cu un mic exces de carbonat de sodiu, în prezenţă de azotat de aluminiu, la temperatura de 70°C. Hidroxidul de aluminiu precipitat include tot carbonatul de argint împreună cu carbonaţii şi oxizii celorlalte elemente grele aflate în soluţie împreună cu clorura de argint precipitată. Filtratul obţinut, împreună cu apele de spălare, este de o claritate perfectă, aşa încît după acidulare slabă cu acid azotic p. a., se poate trece la titrarea sulfatului.

În caz de prezenţă de acizi de azot, aceştia trebuie, de asemenea, îndepărtaţi. Pentru aceasta, se adaugă uree, care-i transformă în azot elementar.

Principiul de lucru descris în cazul că proba conţine cloruri se va aplica la toate determinările de sulfaţi tehnici, iar pentru analizele de amestecuri sulfonitrice se vor îndepărta, de asemenea, clorurile împreună cu metalele grele, în modul descris mai sus şi pe urmă se vor îndepărta acizii de azot prezenţi, transformîndu-i cu uree în azot elementar.

Mersul analizei

Reactivi necesari:

1. Azotat de plumb $n/50$, preparat din substanţă chimic pură.
2. Acetonă lipsită complet de metale grele (cu ditizona trebuie să dea o colorăţie verde, fără nuanţe roşietice). Se purifică prin redistilare în aparatura de sticlă cu şlif.
3. Soluţie de ditizonă; soluţie de aproximativ 0,1 % acetonă. Soluţia trebuie să fie proaspăt preparată înainte de întrebuinţare.
4. Soluţie de amoniac, circa $n/50$.
5. Acid azotic, soluţie $n/5$o şi 2 n. Trebuie să fie liber de oxizi de azot; acidul $n/50$ se prepară dintr-un acid diluat 2 n preparat cu trei zile mai înainte. Astfel se evită prezenţa acidului azotos, care oxidează ditizona. Se poate adăuga şi uree, pentru îndepărtarea oxizilor de azot şi a acidului azotos.
6. Soluţie de indicator albastru bromfenol; 0,1 % în etanol.
7. Acid acetic, soluţie 20 %, care trebuie să fie lipsit de metale grele.
8. Azotat de argint, soluţie $n/10$.
9. Carbonat de sodiu, soluţie 10 %.
10. Azotat sau acetat de aluminiu, soluţie de circa 10 %.

Modul de lucru. Circa 1 ml amestec sulfonitric, cîntărit cu precizie cu o pipetă Lunge-Rey, pe o balanţă analitică, se introduce într-un balon cotat de 200—250 ml. O parte alicotă din această soluţie care să conţină 0,2—0,4 miliechivalenţi de ioni sulfat se introduc, cu ajutorul unei pipete, într-un pahar Erlenmeyer, se completează volumul cu apă pînă la aproximativ 10 ml apoi se adaugă două picături din soluţia de indicator (albastru bromfenol) şi soluţie diluată de amoniac sau acid azotic, diluat, pînă cînd soluţia capătă o culoare verde deschisă. Se adaugă 1 ml acid acetic 20 %, 50 ml acetonă şi 1 ml soluţie ditizonă 0,1 %. Se titrează cu azotat de plumb $n/50$ pînă cînd soluţia îşi schimbă culoarea din verde în roşu-purpuriu persistent. În apropierea punctului de virare, se adaugă azotatul de plumb, picătură cu picătură, pînă cînd soluţia rămîne roşu-purpuriu persistent. În condiţiile descrise şi lucrînd cu microbiureta, reacţia devine sensibilă pînă la 0,03 ml azotat de plumb $n/50$.

Tabela 1

	I	II	III	IV	V
H_2SO_4, în %	80	75	55	45	60
HNO_3, în %	20	20	30	50	16
H_2O, în %	—	5	15	5	24
Diluţia unui ml amestec sulfonitric cîntărit cu pipeta Lunge-Rey la balon cotat	$\frac{1}{250}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{200}$
ml soluţie pentru titrarea conţinutului de SO_4^{2-} în limitele de 0,2 — 0,4 miliechivalenţi SO_4^{2-}	5	5	5	5	5
SO_4^{2-}, în g	0,01600	0,01875	0,01375	0,01145	0,0150

Datele pentru analiza amestecurilor sulfonitrice de diferite compoziţii şi concentraţii, care au fost verificate de noi, sînt indicate în tabela 1.

Procedeul folosit cînd sînt prezente clor şi metale grele care reacţionează cu ditizona (în general la probe tehnice din producţie) este următorul:

Înainte de executarea procedeului descris mai sus, se procedează la îndepărtarea acestor elemente, şi anume: se adaugă la proba de analizat, 10 picături de azotat de argint $n/10$ şi circa 3 ml azotat de aluminiu 10%; se încălzeşte şi se precipită excesul de azotat de argint împreună cu celelalte metale grele care sînt incluse în hidroxidul de aluminiu, format. Se filtrează, se spală filtrul cu puţină apă iar filtratul se acidulează cu acid azotic 2 n pînă la coloraţia verde deschis a indicatorului (albastrul bromfenol). Se adaugă 1 ml soluţie de ditizonă 0,1% şi 50—60 ml acetonă. Se titrează apoi cu azotat de plumb $n/50$ ca mai sus.

Pentru a nu depăşi volumul maxim de 10 ml al probei de analizat, se recomandă ca precipitarea clorului şi a metalelor grele să se facă dintr-un volum mai mare din proba originală, care, după filtrarea precipitatelor, spălarea respectivă şi acidularea controlată cu indicatorul albastru bromfenol, se aduce la balon cotat. În felul acesta, se poate respecta mai uşor limita de volum prevăzută pentru executarea analizei.

Separat, într-o altă probă, se determină aciditatea totală prin titrare cu hidroxid de sodiu $n/10$, în prezenţă de metiloranj ca indicator.

Calculul rezultatelor

1 ml azotat de plumb $n/50$ corespunde la 0,00098 g H_2SO_4 = = 0,98 mg H_2SO_4

$$\% H_2SO_4 = \frac{V_{H_2SO_4} \times 0{,}98 \text{ mg}}{\frac{G}{V_{bc}} \cdot V_{pip}} \cdot 100 =$$

$$= \frac{V_{H_2SO_4} \times V_{bc}}{G \times V_{pip}} \cdot 98$$

$$\% HNO_3 = \frac{(V_{total} - V_{H_2SO_4}) \times V_{bc} \times 0{,}63}{G \times V_{pip}} \cdot 100$$

$$\% H_2O = 100 - (\%H_2SO_4 + \% HNO_3).$$

în care:

G este amestecul nitrant cîntărit, în mg;

$V_{H_2SO_4}$ — volumul $Pb(NO_3)_2$ $n/50$ titrat, în ml;

V_{total} — volumul NaOH $n/10$ titrat şi înmulţit cu 5, în cm^3;

V_{pip} — volumul pipetat din balonul cotat, în ml;

V_{bc} — capacitatea balonului cotat, în ml.

În tabelele 2 şi 3 se indică cîteva rezultate obţinute prin analize comparative executate la acid sulfuric tehnic şi la amestecuri sulfonitrice.

Tabela 2

ANALIZĂ DE ACID SULFURIC TEHNIC CONŢINUT ÎN % H_2SO_4

	I	II	III
Prin determinarea alcalimetrică	25,30	40,36	67,30
Prin titrare cu $Pb(NO_3)_2$	25,45	40,70	67,68

Tabela 3

ANALIZA UNOR AMESTECURI SULFONITRICE. CONŢINUTUL ÎN % H_2SO_4

	I	II	III
Prin metoda cu HCHO	79,35	60,11	45,00
Prin metoda cu $Pb(NO_3)_2$	79,67	60,45	44,65

Bibliografie

1. Fischer H., *Zeitschrift für angew. Chemie.*, *42*, 1929, p. 1025; *47*, 1935, p. 90, 685; *46*, 1932, p. 442. *Microchemie*, *8*, 1930, p. 319. *Chem. Zentralblatt*, 1933, II, p. 120.
2. Orcher, *The analyst*, vol. 82, nr. 3, 1957, p. 208.
3. Groşev A. P., *Analiza tehnică*, Edit. Tehnică 1955.

STANDARDIZAREA TEHNICII ANALIZEI TERMICE DIFERENŢIALE

Gh. Gîţă

UNA dintre metodele importante pentru cercetarea mineralelor argiloase este analiza termică diferenţială, care — împreună cu difracţia razelor X, analizele chimice, microgramele electronice şi spectrografia în infraroşu — poate da informaţii de bază asupra structurii şi determinării analitice a acestor minerale.

Analiza termică diferenţială constituie o perfecţionare a procedeului transformărilor de fază şi constă în detectarea reacţiilor termice care au loc în timpul încălzirii sau răcirii unui sistem. De fapt, se determină diferenţa de temperatură între proba supusă analizei şi o probă de referinţă, inertă din punct de vedere termic, de obicei oxid de aluminiu (Al_2O_3) calcinat sau oxid de magneziu calcinat (MgO). Pentru a asigura o încălzire cît mai uniformă a probelor, ele se pun direct într-un bloc care poate fi construit, fie din metale (nichel, oţeluri speciale, platină), fie din materiale ceramice şi poate avea diferite forme: cubic, cilindric etc.

Diferenţa de temperatură dintre probă şi substanţa inertă se determină cu ajutorul a două termocuple introduse direct în probe şi conectate în paralel. Cînd în proba de analizat are loc un proces endoterm, se observă o micşorare a temperaturii diferenţiale, iar în cazul unui proces exoterm se observă o mărire a acestei temperaturi.

Dacă se reprezintă temperatura diferenţială în funcţie de temperatura de regim, în cazul procesului endoterm se obţine o buclă îndreptată cu vîrful în jos, iar în cazul procesului exoterm o buclă cu vîrful spre valorile pozitive ale ordonatelor.

Considerînd o buclă diferenţială (fig. 1) se observă că ea se caracterizează prin forma ei şi prin poziţia pe diagramă, elementele ei fundamentale fiind următoarele:

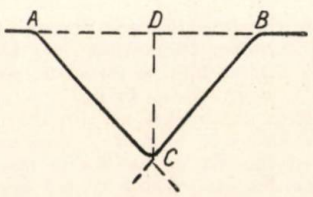


Fig. 1.

1) domeniul de temperatură în care are loc reacţia, adică baza AB a buclei;

2) maximum de intensitate al procesului termic, punctul C, care caracterizează poziţia reacţiei pe curba diferenţială;

3) intensitatea reacției termice, deviația DC;

4) suprafața buclei ABC, care este proporțională cu cantitatea de căldură degajată în procesul termic studiat și, deci, proporțională cu substanța termic activă.

Cercetările din ultimii 30 de ani au arătat că rezultatele unei analize termice diferențiale depind de aparatură, de modul de lucru adoptat și de probele folosite în etalonare.

Tipul cuptorului are un rol important prin inerția sa termică ce se opune unui reglaj fin și prin asimetria sa calorică

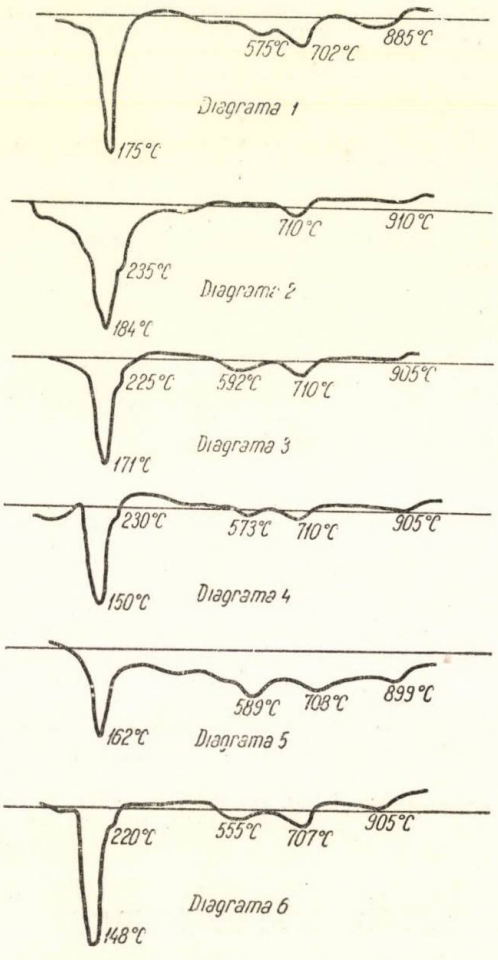


Fig. 2. Bentonită de Valea Chioarului. Variația efectelor termice diferențiale în funcție de unele date constructive.

ce poate duce la variația poziției buclelor pe diagramă. Astfel, în cazul cuptoarelor orizontale, se produce încălzirea mai mare a unei regiuni față de celelalte, bolta fiind mai caldă decît partea inferioară. În cazul cînd modul de construcție al cuptorului permite îndepărtarea rapidă a produselor volatile (cuptoare cu curent de aer, azot etc.), buclele sînt mai ascuțite și temperatura maximă a reacției are o valoare mai coborîtă.

Un alt factor constructiv care produce variația rezultatelor analizei termice diferențiale este blocul de probe. Mărimea, natura materialului și forma lui geometrică modifică mult curba termică. Astfel în fig. 2 se prezintă curbele termice diferențiale ale probei nr. 10, bentonită de Valea Chioarului. Diagramele 1, 2, 3, 5 și 6 prezentate în fig. 2 sînt executate cu blocuri de analiză în formă de cub, cu latura de 25 mm, folosind 600 ± 10 mg probă în analiză. În diagramele 1,3 și 6 blocul este absolut identic ca formă, locașul probelor este același, dar ele sînt construite respectiv din fier, nichel și oțel inoxiterm; în acest caz, deosebirea dintre cele trei diagrame provine numai din diferența în conductivitatea termică a materialului din care este făcut blocul termic. În cazul diagramelor 2 și 6, materialul și blocul de probe sînt identice ca dimensiuni și material, singura deosebire fiind profilul locașului de probe, care în primul caz este în T, iar în al doilea — în L. Diagrama 4 este executată cu un bloc de probe cilindric.

Natura și mărimea termocuplelor influențează, de asemenea, forma curbei termice diferențiale, datorită diferențelor de forță electromotrice, cum și masei calorice proprii a termoelementelor. Comparîndu-se diagramele 1 și 5 (fig. 2), se constată că înregistrările sînt foarte diferite, deși ele provin numai de la pirometre. În diagrama 1, grosimea sîrmei termocuplelor de chromel-alumel este de 0,7 mm, pe cînd în diagrama 5 grosimea sîrmei termocuplelor este de 1,5 mm.

Felul înregistrării, viteza de deplasare a hîrtiei la înregistrare sau mărimea absciselor de la reprezentarea grafică produc, de asemenea, variații în diagramele termice, deoarece măresc sau micșorează deschiderea buclelor.

În practică, pentru aceeași aparatură, este necesar să se aleagă condițiile cele mai bune, pentru care se obțin valori reproductibile și cît mai distincte: acord între cuptor și blocul de probe (bucle mari, linia de nul evidentă), viteză de înregistrare optimă, termocuple suficient de sensibile și cu masă termică minimă etc.

O dată fixate detaliile de aparatură, este necesar să se precizeze modul de lucru. În primul rînd, se alege viteza de încălzire. În fig. 3 sînt prezentate diagramele termice diferențiale ale probei 10, bentonită de Valea Chioarului, obținute cu viteze de încălzire de 12,16 și 20°C/min. Se observă că, o dată cu creșterea vitezei de încălzire, valoarea temperaturii de reacție se mărește și buclele devin mai ascuțite. În cazul prezentat în figură, este preferabilă viteza de 16°C/min, deoarece buclele sînt suficient de pronunțate și viteza aleasă nu șterge efectele mici (bucla de la 220°C), care nu mai apar la viteza de 20°C/min.

Compactitatea probelor în blocul de analiză are, de asemenea, un rol important în analiza termică diferențială. Dacă proba este așezată compact, volumul golurilor este mic și transmisia de căldură se face prin conductivitate, uniformizarea temperaturii prin difuzie fiind mai redusă.

Pentru a se obține rezultate reproductibile, este necesar să se aplice probelor de analiză pretratamente asemănătoare;

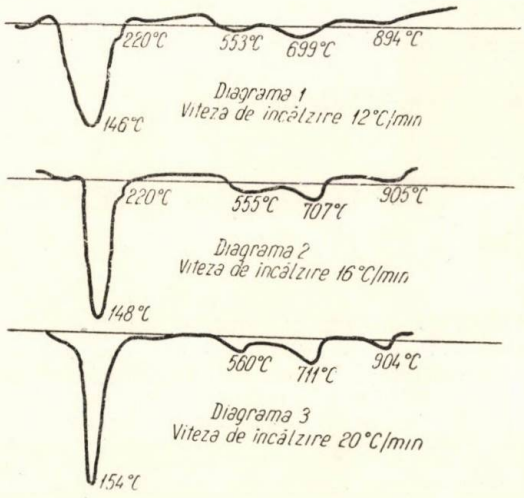


Fig. 3. Bentonită de Valea Chioarului. Variația efectelor termice diferențiale în funcție de viteza de încălzire.

după ce au fost mojarate fin, sînt aduse la un conținut de apă higroscopică bine determinat, pentru ca reacțiile de uscare să fie comparabile. Deoarece apa higroscopică este determinată de presiunea vaporilor de apă din atmosfera înconjurătoare, subcomitetul pentru analiză termică diferențială al C.I.P.E.A. recomandă menținerea probelor sub vid, în prezența unei soluții saturate de azotat de calciu (56% umiditate relativă). În practică, pentru analize termice cantitative, se pleacă și de la alte condiții standard, ca: vid în prezența unei soluții de 10% acid sulfuric, încălzire la temperatura constantă de 50°C, încălzire o oră la 105°C etc.

Natura probelor etalon influențează, de asemenea, rezultatele analitice. În fig. 4, se prezintă diagramele termice diferențiale executate asupra unor fracții granulometrice ale caolinului de Aghireș, saturate cu hidrogen. Fracțiunea sub 0,001 mm prezintă efectele termice cele mai mari, pe cînd fracțiunea 0,005—0,010 mm prezintă efectele cele mai mici.

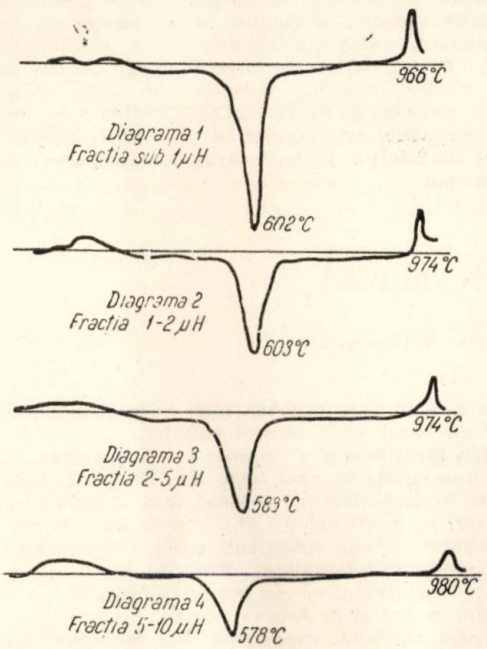


Fig. 4. Pl. Caolin de Aghireș. Variația diagramelor termice în funcție de dimensiunea particulelor.

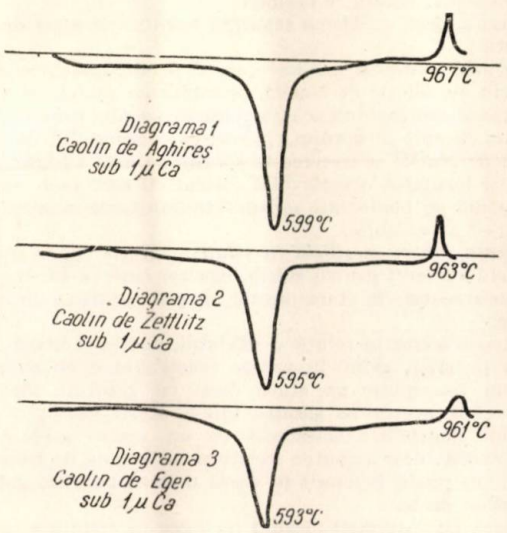


Fig. 5. Comparație între analizele termice diferențiale a caolinurilor Aghireș, Zettliz și Eger.

Prin urmare, nu se poate considera suprafața buclei ca o măsură absolută pentru cantitatea de caolinit, ci trebuie să se ia în considerare și dimensiunea particulelor probei analizate. Dacă se compară fracțiunea sub 0,001 mm, saturată cu calciu, a caolinurilor de Aghireș (reg. Cluj), Zettlitz (Cehoslovacia) și Eger (Cehoslovacia), se observă că, deși avem de-a face cu caolinuri pure, totuși rezultatele sînt departe de a fi identice (fig. 5). Acest lucru se datorește, probabil, nu atît repartiției dimensiunilor particulelor, cît gradului de cristalizare diferit al probelor. La argilele montmorillonitice, pot apărea variații și din cauza cationilor adsorbiți, buclele cele mai mari fiind obținute cu cationii bivalenți.

În tabela 1 se dau cîteva date în legătură cu variația buclelor termice în funcție de condițiile de lucru și de proprietățile probei analizate.

Tabela 1

VARIAȚIA BUCLELOR TERMICE ÎN FUNCȚIE DE CONDIȚIILE DE LUCRU ȘI DE PROPRIETĂȚILE PROBEI ANALIZATE

Criteriul	Intervalul	Temperatura buclei °C	Suprafața*)
Viteza de încălzire	12°C	146	1,3
	16°C	148	1
	20°C	154	0,96
Dimensiunea particulei	sub 1μ	602	1
	1—2μ	603	0,8
	2—5 μ	589	0,75
	5—10μ	578	0,55
Laboratorul	Comitetul Geologic R.P.R.	595	—
	Mackenzie (Anglia)	611	—
	Narin (Suedia)	600	—
	Caillère (Franța)	632	—
Repartiția dimensiunii particulelor și cristalizare	Aghireș sub 1μ	599	1,07
	Zettlitz sub 1μ	595	1
	Eger sub 1μ	593	0,89

*) Cifrele din ultima coloană sînt luate comparativ cu una dintre suprafețe, considerată ca unitate.

Avînd în vedere factorii enumerați mai sus, este de la sine înțeles că standardizarea aparaturii este dificilă și este necesar să se aleagă probele etalon cu multă atenție. În analiza calitativă, mineralele argiloase etalon trebuie să fie cît mai pure pentru a se determina cît mai precis domeniul în care au loc reacțiile termice caracteristice.

Analiza termică diferențială cantitativă este mai pretențioasă. În primul rînd, nu pot fi luate ca substanțe de etalonare probe brute, deoarece ele pot conține impurități într-un grad mai mare sau mai mic. În general, se obișnuiește să se ia ca etalon fracțiunea sub 0,001 mm, saturată cu ioni de calciu, a mineralelor argiloase suficient de pure. Aceste fracțiuni se obțin prin îndepărtarea carbonaților cu acid acetic 4% și a materialului organic cu apă oxigenată 6%. Dispersia se face atît mecanic, cît și chimic, folosind ca agent de dispersie amoniacul. Separarea coloidului se realizează prin pipetare, îndepărtînd lichidul de deasupra după un interval de timp, calculat cu ajutorul regulii lui Stokes. Mineralul argilos separat se coagulează cu clorură de calciu și prin ultrafiltrare, se spală excesul de reactivi cu o soluție de acetat de calciu decinormală, pînă la dispariția ionului clor în filtrat. Precipitatul se trece într-o capsulă Petri și se lasă să se usuce la temperatura camerei, apoi se mojarează fin.

Probele etalon, astfel obținute, se amestecă în proporții variabile cu oxid de aluminiu și cu aceste amestecuri se execută analize termice diferențiale. Se alcătuiesc diagrame care reprezintă variația cantității de mineral argilos în funcție de suprafața buclelor caracteristice. Deoarece diferitele componente dintr-o probă se influențează reciproc, se repetă standardizarea de mai sus cu amestecurile de minerale pe care dorim să le cercetăm. Practic, după ce se execută analiza termică a unei probe, se măsoară suprafața buclelor și din

diagrame se deduce concentrația mineralelor argiloase prezente.

De multe ori, influențele reciproce dintre diferiții constituenți sînt mari, se produc suprapuneri de efecte termice și eroarea este practic atît de mare, încît ar părea că nu se poate determina, pe această cale, conținutul în minerale argiloase. În aceste cazuri, s-a folosit o metodă în care diluantul este chiar proba medie a impurităților. Pentru o prospectare cristalo-chimică, în vederea determinării montmorillonitului dintr-un zăcămînt de nisip bentonian, s-au folosit pentru etalonare amestecuri formate din fracțiunea sub 0,001 mm, ca substanță standard activă, cu fracțiunea peste 0,010 mm, ca diluant.

Din cele expuse reiese clar că, pentru o standardizare pe țară a analizei termice diferențiale, este nevoie să se prepare o serie de probe etalon, bine studiate cristalochimic, cu mijloace moderne. În acest scop, trebuie creat un birou de studiu, care să difuzeze în toată țara probele etalon.

În prezent, se impune obținerea unor criterii de comparație între diversele aparaturi existente în țară pentru a realiza o colaborare în acest domeniu, dînd astfel posibilitatea Institutelor de cercetări să sprijine efectiv producția. După cercetările noastre, propunem să se aleagă ca substanțe de etalonare, substanțe chimice p.a.: clorură de bariu ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$), sulfat de claciu ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), sulfat de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), tiosulfat de sodiu ($Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$) și carbonat de calciu ($CaCO_3$). Pentru a se putea compara rezultatele, este necesar ca diagramele probelor cercetate să fie însoțite de 2—3 curbe de etalonare cu substanțe chimice p.a.

DOZAREA BORULUI ÎN SILICIU

V. Bărcănescu și Hermina Minasian

Lucrarea de față prezintă aplicarea reacției de culoare a borului cu carminul, în vederea dozării borului în siliciul întrebuințat la fabricarea semiconductoarelor.

În literatură, se indică și alți reactivi pentru dozări fine de bor, ca: alizarina S, purpurina, cromotrop 2 B, albastrul rufianic, albastrul Waxoline sau curcumina.

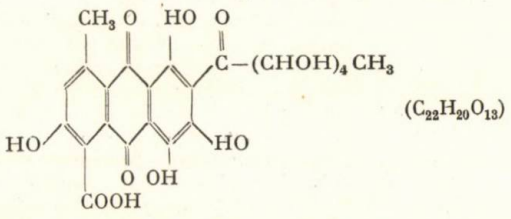
Din acești reactivi, singurul care se întrebuințează (după datele din literatură) pentru dozarea borului în siliciu, pentru semiconductoare este curcumina.

Din încercările făcute de noi, cum și din datele literaturii apărută ulterior, reiese marea greutate a aplicării acestui reactiv, datorită condițiilor prea riguroase de obținere a unei variații proporționale a culorii cu concentrația.

Întrebuințarea carminului prezintă o mai mare siguranță în ceea ce privește reproductibilitatea determinărilor, sensibilitatea metodei fiind chiar mai mare decît în cazul întrebuințării curcuminei.

Un dezavantaj îl constituie fondul roșu puternic al reactivului de bază, ceea ce necesită întrebuințarea unor celule sensibile în roșu, determinările fotometrice vizuale fiind mai lipsite de precizie.

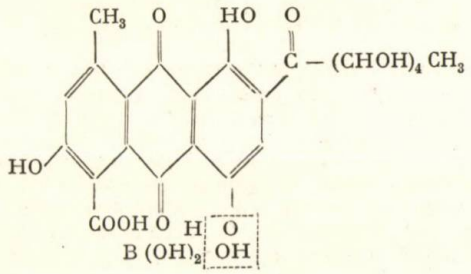
Carminul, care este un compus extras din cochenilă (Coccus caeti din familia Coccoidae) a fost propus ca reactiv calitativ al borului, pentru prima oară de către Zorkin, în 1936. El este sarea de aluminiu și calciu a acidului carminic, a cărui formulă este:



$(C_{22}H_{20}O_{13})$

Carminul poate fi întrebuințat la obținerea acidului carminic, care este, de asemenea, un reactiv de culoare pentru bor, plumb, zirconiu și molibden.

Este probabil ca legătura între acidul boric (borul) și molecula acidului carminic să se facă în felul următor:



Spre deosebire de culoarea roșie a reactivului, compusul format cu borul are o culoare albastră.

Pentru identificarea și dozarea acestui compus, literatura indică întrebuințarea unui filtru de 610. La aceasta, determinările fotocolorimetrice se încadrează în limita legii Lambert-Beer, în intervalul 0—30 γ bor în 25—30 ml soluție.

Principiul metodei. Reactivul, avînd o specificitate accentuată, poate fi întrebuințat direct în cazul lipsei ionilor „jenanți" arătați mai sus; se pot face dozări de bor în oxidul de calciu, în ape și în diverse soluții.

În cazul siliciului, executarea determinărilor s-ar putea face direct în prezența silicaților alcalini. Deoarece reactivul se întrebuințează însă numai în soluție de H_2SO_4 conc., prezența SiO_2 precipitat, prin absorbția masivă de bor, face determinarea directă imposibilă.

Se pune, deci, problema separării borului de masa de silice obținută.

Schematic, mersul analizei constă în dezagregarea probei de siliciu cu soluție de NaOH, precipitarea silicatului alcalin cu metanol continuîndu-se cu separarea borului prin distilarea esterului metilic al borului, prinderea distilatului în soluție diluată de NaOH și trecerea în soluție de acid sulfuric, după uscare și formarea complexului colorat cu carminul. Separarea borului se poate face și prin întrebuințarea membranelor cation — permeabile.

Trecerea probei de siliciu în soluție. Se știe că, în general, nu există solvenți pentru siliciu, sau cei care se cunosc, cum sînt unele metale în stare topită, nu pot constitui un mijloc analitic.

Pentru trecerea în soluție a siliciului, acesta se atacă cu un reactiv potrivit, avînd în vedere reactivitatea lui redusă.

Acidul fluorhidric nu atacă decît cu greutate siliciul și numai cînd acesta se găsește într-o stare microcristalină.

Acidul fluorhidric amestecat cu un agent oxidant, ca acidul azotic, deși ar putea constitui un mijloc de trecere în soluție, nu poate fi folosit în cazul dozării borului, datorită pierderilor de bor.

Topirea cu carbonați alcalini nu duce la rezultate satisfăcătoare decît în cazul întrebuințării azotatului de potasiu. Avînd în vedere eventuala degradare a creuzetelor de platină, cum și cantitatea prea mare de săruri în soluția obținută procedeul nu este indicat.

Datorită ușurinței de trecere în soluție se recomandă dezagregarea cu hidroxizi alcalini, aceasta fiind cea mai indicată metodă.

Dezagregarea se face prin încălzirea probei de siliciu cu o cantitate minimă de soluție NaOH 5%. Pentru o completă trecere în soluție a probei, se procedează prin repetarea atacului, proba uscîndu-se și reluîndu-se cu apă distilată de cîteva ori, în același vas (de platină). În felul acesta, siliciul trece în silicat de sodiu, borul în borat de sodiu, iar cantitatea de săruri rămase este minimă.

Prima separare a borului de masa de siliciu. În cazul cînd se procedează direct la o separare prin distilare, există posi-

bilitatea pierderilor mari de bor prin reţinerea lui în masa de silice (gel de silice). De asemenea, o distilare directă a lichidului care conţine o cantitate mare de reziduu gelatinos, este greu de condus, producîndu-se răbufneli, care fac operaţia greoaie sau chiar imposibilă. Din aceste motive, s-a recurs la o separare prealabilă a borului în masa de silice.

S-a dovedit experimental — prin diferite încercări — că, făcîndu-se precipitarea silicatului de sodiu cu metanol, precipitatul format are o granulaţie care permite o filtrare uşoară, fără o antrenare prin coprecipitare a boratului de sodiu din soluţie.

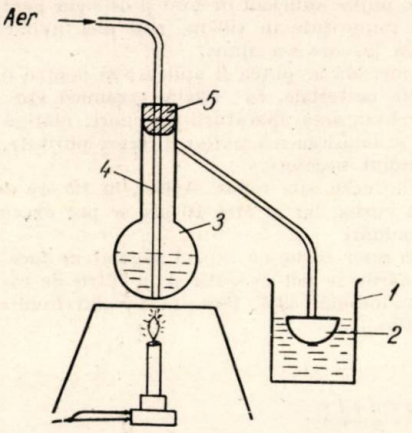


Fig. 1 :*1* — pahar laborator; *2* — capsulă platină; *3* — balon; *4* — capilar; *5* — dop polietilenă.

La această precipitare, este important să se menţină raportul între NaOH întrebuinţat, apa din probă şi metanolul adăugat, în anumite limite.

Întrebuinţarea unei cantităţi prea mari de NaOH duce la formarea unei cantităţi mari de reziduu în distilarea ce urmează. Cantitatea de apă este condiţionată de scopul menţinerii boratului în soluţie; o cantitate prea mare ducînd la o precipitare incompletă a silicatului.

Menţinînd în anumite limite raportul hidroxid de sodiu : apă : metanol, se reuşeşte ca din prima precipitare cu metanol numai 15% din bor să fie coprecipitat alături de silicatul de sodiu, iar prin reluare şi reprecipitare, aceste pierderi se reduc simţitor, scăzînd la valori neglijabile faţă de boratul total din soluţie.

În cazul cînd soluţia, conţinînd boratul şi silicatul de sodiu, s-ar acidula pentru precipitarea SiO_2, pierderile de bor ar fi masive, datorită incluziunii în masa de SiO_2.

A doua separare (prin distilare) a borului de siliciu. Distilarea care urmează separării de mai sus prin coagulare este cantitativă în cazul cînd raportul de apă : metanol este de 1 : 25. În cazul cînd raportul este mai mare, separarea borului prin distilare nu mai este cantitativă. Un exces de acid sulfuric înlătură acest inconvenient. Unele pierderi, posibile totuşi la distilare, se compensează prin introducerea distilării şi în obţinerea curbei de etalonare întrebuinţate.

Stabilirea curbei de etalonare. Pentru trasarea curbei de etalonare, este bine să se urmeze indicaţiile de mai jos, care sînt valabile atît pentru stabilirea punctelor pentru trasarea curbei, cît şi pentru determinările cerute.

Ca principiu, soluţiile de bor sînt tratate cu acid sulfuric conc. şi metanol, într-un balon de distilare. Esterul metilic al borului, $B(OCH_3)_3$ format distilă şi este prins într-o capsulă de platină ce conţine soluţie de hidroxid de sodiu şi metanol. Boratul de sodiu rezultat în urma reacţiei :

$$B(OCH_3)_3 + 3NaOH \longrightarrow Na_3BO_3 + 3CH_3OH$$

după ce este separat de metanol prin evaporarea acestuia, se trece în soluţie sulfurică, se adaugă reactivul şi se colorimetrează după un anumit timp.

Modul de lucru pentru stabilirea punctelor pentru curbă este următorul :

În balonul Würtz de cuarţ, se introduc cantităţi diferite de soluţie etalon de bor (conţinînd 1 γ B/ml), împreună cu 1 ml acid sulfuric conc. (d = 1,84) şi 25 ml metanol şi se montează instalaţia de distilare arătată schematic în fig. 1. În capsula de platină, de 100 ml capacitate, se introduc 2 ml soluţie de hidroxid de sodiu 5% şi 8 ml metanol. În timpul distilării, se introduce prin tubul capilar, în balon, un curent slab de aer. După circa 30 de minute, distilarea este terminată (reziduul din balon este în aparenţă uscat).

Capsula de platină se pune pe baia de apă. După uscarea completă a conţinutului ei, acesta se reia cu 1—2 ml apă + + 10 ml acid sulfuric concentrat şi se încălzeşte pe sită pînă la apariţia vaporilor albi, după care se răceşte pînă la temperatura camerii. Se adaugă cîţiva ml soluţie de reactiv (0,05 g carmin în 100 ml acid sulfuric chimic pur conc.) şi se completează cu acid sulfuric conc. pînă la 30 ml.

Coloraţia se dezvoltă în decurs de 40—45 min; ea se menţine timp de 24 de ore.

Pentru stabilirea punctelor de pe curba de etalonare se efectuează 8—10 determinări.

Citirea se poate face cu un fotometru Pulfrich cu filtru de λ=610 mμ cu un fotocolorimetru Lange cu filtru „oranj-gelb" sau cu un spectrofotometru (Beckmann, DU sau SF 4). La întrebuinţarea fotocolorimetrului Lange, respectarea legii de bază a colorimetrului apare numai la începutul curbei.

În lucrările noastre, am obţinut o dreaptă numai în cazul întrebuinţării fotometrului cu filtru 610.

Datorită faptului că am întrebuinţat metoda „seriilor de soluţie etalon", am putut întrebuinţa pentru citire şi fotocolorimetrul în lumină albă (metoda prin compensaţie).

În fig. 2 şi 3 se poate vedea alura diagramelor obţinute.

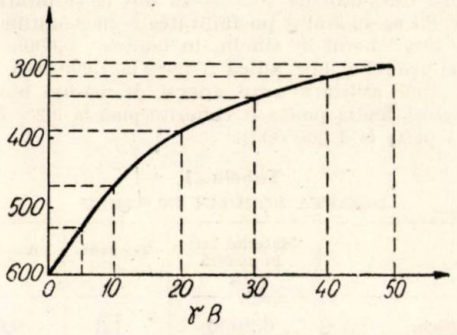


Fig. 2

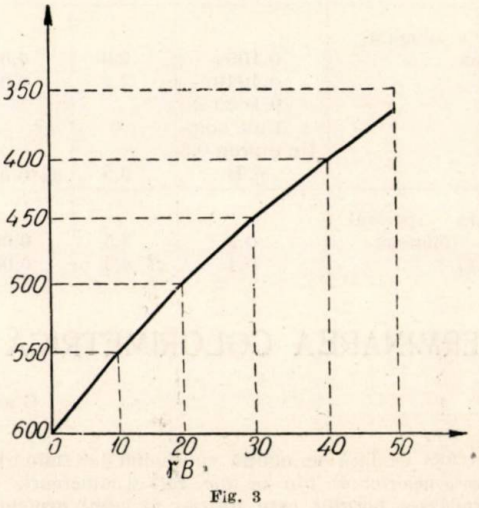


Fig. 3

Într-o capsulă de platină se cîntăresc cu precizie de 0,0001, 0,1 g siliciu, cît mai bine mojarat (în mojar de agat), se adaugă 4 ml soluţie NaOH 5% şi se încălzeşte cu grijă pentru ca dizolvarea să fie cît mai completă. Se evaporă pe baie de apă pînă la uscare; se reia cu 4 ml apă (distilată în vas de cuarţ) şi se evaporă din nou la uscare. Ultima operaţie se repetă pînă la dispariţia oricărui punct negru. După aceea, se adaugă

5 ml apă distilată pînă la dizolvare şi 25 ml metanol, agitîndu-se cu o baghetă de polietilen. Lichidul se decantează prin hîrtie de filtru bandă albă într-o a doua capsulă de platină. În prima capsulă de platină se pun din nou 1 ml NaOH şi 4 ml apă distilată şi se încălzeşte pe baia de apă pentru dizolvarea silicatului de sodiu ; lichidul se filtrează ca mai sus în a doua capsulă de platină.

Conţinutul acestei capsule se evaporă pe baie de apă. După răcire se reia cu 1 ml apă distilată, 25 ml CH_3OH şi 2 ml H_2SO_4 conc. Lichidul se trece în balonul de distilare şi se distilă în circa 60 min. Distilatul se prinde într-o altă capsulă de platină ca şi în cazul distilării de la stabilirea curbei de etalonare ; el se evaporă pe baie de apă. Lichidul din capsulă se reia cu 1—2 ml H_2O dist. şi 10 ml H_2SO_4 conc., se încălzeşte pe sită pînă la apariţia vaporilor albi. După ce se răceşte pînă la temperatura ambiantă i se adaugă 10 ml soluţie reactiv şi se completează cu H_2SO_4 conc. pînă la 30 ml.

Fotometrarea se face după 45—60 de minute, conţinutul în bor stabilit se raportează la 100 g siliciu.

Dat fiind exigenţa specială a determinărilor, reactivii necesari carmin, acid sulfuric, hidroxid de sodiu, metanol trebuie să fie puri, iar apa bidistilată (în aparatură de cuarţ).

Păstrarea soluţiilor pentru trasarea curbei se face în eprubete de cuarţ (în cazul nostru am lucrat cu eprubete de sticlă lipsită de bor).

Este necesar să se ia toate precauţiile pentru evitarea impurificării cu bor.

Rezultatele

Lucrările executate de noi ne-au dus la rezultate reproductibile. Ele ne-au arătat posibilitatea — în condiţiile noastre — de a doza borul în siliciu, în limitele 0,0005—0,25 g bor la 100 g Si ; (1 γ bor, adică 5 părţi la 1 000 000).

În condiţiile utilizării unui aparat de măsură bun (spectrofotometru), limita poate fi coborîtă pînă la 0,2 γ B, adică pînă la 1 parte la 1 000 000).

Tabela 1

DOZAREA BORULUI ÎN SILICIU

	Material luat în analiză mg	Bor găsit γ	Bor conţinut %
1. Ferosiliciu	0,2030	1,3	0,00065
	0,2000	1,5	0,00074
	0,4000	2,5	0,00062
2. Siliciu aluminotermic	0,1054	2,0	0,0019
	0,4040	7,0	0,0017
	0,1050 + + 3 ml soluţie etalon 0,5 γ B	3,5	găsit 3,5 γ B
3. Siliciu spectral pur (fabricat ICET)	0,2	3,3	0,0016
	0,4	6,0	0,0015

Am verificat justeţea rezultatelor prin adaosuri de bor în probele dizolvate de siliciu, cum şi prin repetarea determinărilor pe probe de 0,1, 0,2, 0,4 g siliciu.

Concluziile lucrării

Avînd în vedere rezultatele reproductibile, sensibilitatea arătată şi precizia cu care pot fi conduse operaţiile, metoda costituie un mijloc suficient de bun şi de sigur pentru dozarea borului ca impuritate în siliciu, mai ales avînd în vedere simplificarea la care s-a ajuns.

Această metodă ar putea fi aplicată şi pentru dozarea borului în alte materiale, ca : sticlă, ceramică etc.

Atît întrebuinţarea aparaturii de cuarţ, platină sau polietilenă, cît şi folosirea reactivilor de mare puritate, constituie condiţii absolut necesare.

Timpul de lucru este redus. Astfel, în 12 ore de lucru, se poate trasa curba, iar în alte 16 ore se pot executa pînă la două determinări.

Obţinerea unor curbe cu aspect regulat ne face să credem că determinările se pot executa şi în filtru de roşu obişnuit şi chiar în lumină albă, fără să se întrebuinţeze riguros filtre de 610 mμ.

Bibliografie

1. Cypres R., Leherte P., *Dosage colorimetrique des traces de bor par le carmin* Bull. Soc. Chim. Belge, 63, 1954, 101—114.
2. Grob R. L., Yoe D. H., *Det. du bor a l'état de traces avec deux nouveaux reactifs colorimetriques.* Chimie analytique 1956, p. 414.
3. Zaletel I., *Det. of microquant of boron with curcumin.* Rec. Travaux Inst. Rech. Structure Matière, 1953, 21, 59.
4. Luke A. L., *Det. of traces of boron in silicon and germaniu.* Anal. Chem., 1955, 27, 7—1150, 1953, 25, 11, 1588.
5. Mac Dougall, *Det. of B with chinal alizarin.* Anal. Chem., 1952, 24, 566.
6. Naftel I. A., *Det. of boron in plants with curcumin.* Ind. Eng. Chem. Anal., 1939, Ed. II, 407.
7. Konolova G. S. — *Metode de determinare a ionilor de bor la analiza apei* Gidrohim materiali 24. 1955, 64.
8. Berger K. C., *Det. of boron with chinal alizarin,* Ind. Eng. Chem. Anal., 1939, Ed. II, 540.
9. Berger R. C., *Det. of boron with chinal alizarin.* Soil Sci, 1944, 57, 25.
10. Hillebrands E., *Silicon — Methodes of sep.* of B, W, F, Fe, Sn, Pb, Ca, Te. Applied inrg. analysis. Ed. II, N. Y. 1953, p. 672.
11. * * *, *Reactivi şi produse chimice.* Ed. Tehnică 1956, 340—341.
12. Muto S., *Etudes analytiques sur le bore* (L'ultrami crodet. du bore avec du papier filtre.) Chimie analytique, 1956, p. 66.

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A MICILOR CANTITĂŢI DE BOR CU CARMIN

Gabriela Pitulescu

Lucrarea de faţă se ocupă cu studiul determinării colorimetrice a urmelor de bor în ape, roci şi minereuri.

Determinarea borului este dificilă în cazul urmelor, din cauza prezenţei lui în toate aparatele de sticlă, cum şi din cauza volatilităţii acidului boric.

Metoda colorimetrică, clasică, cu ajutorul curcuminei prezintă numeroase inconveniente. Borul trebuie să fie separat prin distilare, sub formă de borat volatil, prins sub sodă, saponificat, apoi dozat colorimetric. Metoda volumetrică este lungă şi delicată, iar numărul mare de manipulări diminuează precizia determinării. De asemenea, dintre metodele propuse pentru determinarea cantităţilor de bor atît de mici ca acelea care pot fi dozate prin metoda de faţă, doar cîteva pot fi aplicate.

Metoda colorimetrică, adaptată de noi, prezintă interes mai ales datorită reactivului folosit în analiza cantitativă a urmelor de bor, carminul.

În anul 1936, Zorkin a propus ca reactiv pentru bor, carminul, care dă — în mediu de acid sulfuric concentrat — un schimb de culoare de la roşu la violet. În anul 1947 Evans şi Hargues au folosit carminul pentru cercetarea cantitativă a borului ; ei au urmărit absorbţia com-

plexului format prin adăugarea colorantului la cantităţi mici de bor. Cypres şi Leherte au dat o aplicaţie mai vastă acestei metode.

Noi am adaptat metoda aceasta la determinarea micilor cantităţi de bor în ape, roci şi minereuri.

Principiul metodei. Borul conţinut în materialul de cercetat se fixează sub formă de borat de calciu, calculîndu-se în prezenţa unei baze zaharatul de calciu. Prin tratare cu acid sulfuric concentrat şi soluţie de carmin, se formează complexul colorat carmin — acid boric, uşor de colorimetrat. Colorimetrarea se face cu soluţii etalon, preparate cu cantităţi cunoscute de bor, de la 0,5 γ—50 γ, sau cu fotocolorimetru faţă de apă pură.

La ape se lucrează direct din probă. Ceilalţi componenţi ai apei nu influenţează determinarea.

A. Pentru ape

Reactivi necesari: 1) soluţie de carmin 0,05% în acid sulfuric concentrat; 2) acid sulfuric concentrat (95—97%, $d = 1,84$); 3) soluţie etalon de acid boric pur.

Modul de lucru: se lucrează cu 2 ml apă. Nu se iau cantităţi mai mari deoarece s-a constatat că intensitatea complexului carmin-acid boric depinde de concentraţia în acid sulfuric. Pentru cercetări mai minuţioase, apa (1—3 litri) se evaporă la sec în mediu alcalin în vase cu cuarţ şi reziduul se lucrează ca la punctul *B*. Cînd apele conţin cantităţi mari de bor, care depăşesc limita de sensibilitate a metodei apa se diluează.

Se pipetează 2 ml apă într-un balon cotat de 25 ml, se adaugă circa 10 ml acid sulfuric concentrat, se astupă balonul şi se răceşte repede. Se adaugă apoi 10 ml soluţie de carmin, se aduce la semn cu acid sulfuric concentrat şi se agită. Se lasă 45 min, după care se colorimetrează faţă de soluţia etalon preparată cu cantităţi cunoscute de bor.

Soluţiile etalon se pregătesc tot în baloane cotate de 25 ml, în care maximul de soluţie apoasă folosită să fie de 2 ml.

După 45 min soluţiile etalon ca şi probele se golesc în eprubete sau în tuburi Nessler şi se colorimetrează.

B. Pentru roci şi minereuri

Reactivi necesari: 1) soluţie de carmin 0,05% în acid sulfuric concentrat; 2) acid sulfuric concentrat (95—97%, $d = 1,84$); 3) soluţie de zaharoză pură 10%; 4) calciu metalic; 5) soluţie etalon de acid boric pur; 6) soluţie de zaharat de calciu (1,5 g calciu metalic se dizolvă în 500 ml soluţie 10% zaharoză în apă).

Modul de lucru: Substanţa de cercetat se pulverizează în prealabil foarte fin. Se lucrează în vase de cuarţ sau de platină.

Se cîntăresc 1—0,01 g substanţă într-o capsulă de cuarţ, se adaugă 5 ml soluţie de zaharat de calciu şi se evaporă la sec pe baie de apă; apoi se descompune cu prudenţă zaharoza într-o sobă electrică. Capsula se introduce într-un cuptor electric cu mufă, încălzit în prealabil la 900°C, unde se calcinează în atmosferă oxidantă pînă la dispariţia ultimelor urme de cărbune (circa 15 min). Temperatura trebuie urmărită cu pirometrul. Reziduul se tratează, cu atenţie, cu 5 ml acid sulfuric concentrat. Soluţia sulfurică şi cu cenuşa nedizolvată se filtrează printr-un filtru de sticlă Jena G 3. Capsula de cuarţ şi filtru se spală de cîteva ori cu acid sulfuric concentrat. Filtratul se aduce într-un balon cotat şi se completează cu apă la semn. Soluţia este pregătită pentru colorimetrare, care se face ca la punctul *A*.

Observaţii: Măsurînd evoluţia în timp a coloraţiei unei soluţii de bor, am constatat că desfăşurarea este completă după 45 min.

Limita sensibilităţii metodei este de 0,05 γ bor, cînd se lucrează cu fotocolorimetrul şi 0,5 γ bor cînd se lucrează cu colorimetre obişnuite.

Concentraţia în carmin de 0,05% este cea convenabilă, deoarece la această valoare, densitatea optică a complexului format este practic independentă de concentraţia reactivului.

Intensitatea complexului carmin-acid boric depinde de concentraţia în acid sulfuric, şi anume sensibilitatea optică creşte cu concentraţia în acid sulfuric.

Concluzii

Metoda de determinare a micilor cantităţi de bor, folosind carminul drept reactiv, este simplă şi precisă. Ea nu necesită separarea prealabilă a borului prin distilare. Colorimetrarea cu carmin poate fi aplicată într-un domeniu mai mare şi cu mai multă precizie. Componenţii din apă sau din roci şi minereuri care însoţesc borul nu influenţează determinarea. De asemenea, metoda este foarte rapidă avîndu-se în vedere simplitatea manipulării. Singurul dezavantaj ar fi folosirea acidului sulfuric concentrat ca mediu de lucru, însă, faţă de precizia metodei, inconvenientul acesta este de importanţă minoră. Mai mult, metoda cu carmin, spre deosebire de aceea cu curcumină, nu este sensibilă faţă de condiţiile exterioare.

O variaţie de 20% în concentraţia reactivului nu influenţează absorbţia complexului. Coloraţia rămîne constantă timp de 45 min.

Am adaptat această metodă la analiza cantitativă a borului direct în ape minerale, subterane, potabile etc., cum şi în roci şi minereuri.

Rezultatele analizelor date în tabelele 1 şi 2, au arătat superioritatea acestei metode.

Tabela 1

Bor întrebuinţat γ	Bor găsit (în 2 ml apă) γ	Bor în apă mg/l	
8,0	8,2	4	4,1
10,0	10,5	5	5,25
13,0	12,8	6,5	6,4
15,0	15,0	7,5	7,5
25,0	25,2	12,5	12,6

Tabela 2

Bor întrebuinţat γ	Bor găsit (în 0,01 g subst.) γ	Bor în rocă şi minereuri %	
10	10	0,1	0,1
15	15	0,15	0,15
25	24,5	0,25	0,245
30	29,7	0,3	0,297
50	50,8	0,5	0,508

* * *

Această lucrare a fost executată la Laboratorul de Ape al Intreprinderii de Prospecţiuni şi Laboratoare (Comitetul Geologic), de către dr. Gabriela Pitulescu, ajutată de colectivul format din ing. Ion Pandele şi chimist Olimpia Albu.

Bibliografie

1. Bul. Soc. Chim. Belg. 63 pag. 101—114, 1954.

METODE DE ANALIZĂ STILOMETRICĂ APLICATE ÎN TURNĂTORIE ȘI RECEPȚIA MATERIALELOR

Emilia Cazacu și P. Tudor

1. Considerații generale

Metodele stilometrice de analiză fac parte din clasa metodelor spectrale de analiză și, împreună cu metodele stiloscopice, formează un capitol al acesteia.

Analiza stilometrică și stiloscopică se bazează pe principiul analizei spectrale, care constă în determinarea compoziției chimice a unui aliaj, pe seama liniilor spectrale caracteristice, prezentate în spectrul lui de emisie.

Conținutul cantitativ al elementului din aliaj se determină prin măsurarea intensității relative a liniilor din spectru, concentrația elementului fiind proporțională cu intensitatea acestor linii în spectrul de emisie.

Spre deosebire de metodele spectrografice de analiză, care folosesc înregistrarea spectrului pe plăci sensibile, determinarea intensității relative a liniei spectrale de emisie a elementului de cercetat făcîndu-se ulterior prin fotometrare cu aparate speciale, în stilometrie această operație este simplificată, fiind inclusă în operația propriu-zisă de observare vizuală a spectrului de emisie.

Se înțelege de la sine că, în stilometria subiectivă, procesul de determinare este limitat la cercetarea domeniului vizibil al spectrului.

Dozarea stilometrică a unui element oarecare dintr-un aliaj metalic, este — în principiu — o lucrare simplă. Schematic ea cuprinde următoarele operații:

— aliajul de analizat formează unul dintre electrozii izvorului spectral, celălalt electrod fiind format dintr-un vîrf de fier tehnic pur, sau de cupru pentru aliajele neferoase;

— se alege o linie spectrală caracteristică, din spectrul de emisiune al elementului de dozat, iar în vecinătatea ei o linie spectrală din spectrul de emisiune al elementului de comparație. Aceste perechi analitice de linii sînt determinate în prealabil pentru diferite elemente și se găsesc în tabele speciale;

— printr-un dispozitiv al aparatului, cele două linii se alătură cît mai apropiat, iar cu ajutorul unui alt dispozitiv se aduc la aceeași luminozitate;

— cînd liniile au fost aduse la aceeași luminozitate, se citește pe un cadran diferența de luminozitate dintre ele (diferența dintre luminozitatea inițială a liniei spectrale a elementului de cercetat și aceea a liniei elementului de comparare). Această valoare convențională reprezintă elementul de calcul al concentrației elementului de dozat. Calculul se efectuează cu ajutorul unor diagrame construite în prealabil.

2. Descrierea aparaturii

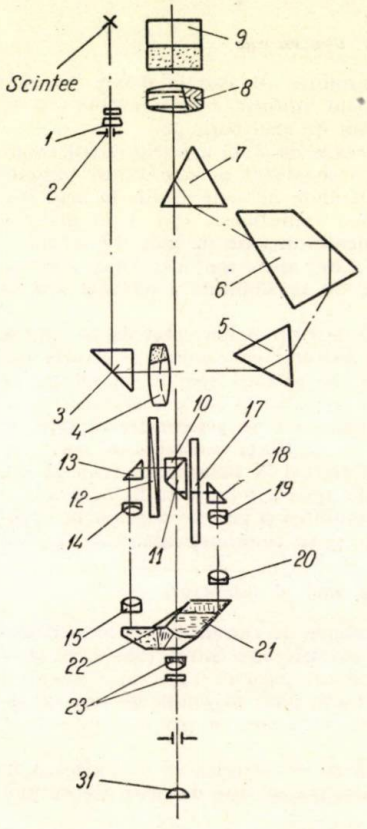
a) *Aparatul spectral* (fig. 1 și 2)

Lumina primită de la scînteia dintre electrod și probă trece prin lentila condensatoare a obiectivului *1*.

La trecerea prin lentilă, fascicolul este condensat în focarul lentilei, punct în care se află și fanta *2*. Fascicolul de lumină trecut prin fantă cade pe prizma *3*, de reflexie totală, care îl reflectă la 90°, făcîndu-l să treacă prin lentila *4*; aceasta reprezintă obiectivul colimator al aparatului. Poziția lentilei colimatoare se poate schimba în planul orizontal, cu ajutorul unui tambur fixat exterior cutiei aparatului. Prin aceasta, se realizează focalizarea din nou a fascicolului pe fețele prizmei de dispersie *5*, manifestată prin claritatea spectrului în ocular.

Mai departe, fascicolul trece prin prizmele de dispersie *5*, *6*, *7*, montate pe un platou metalic, care se poate roti în planul orizontal, cu ajutorul tamburului gradat. Prin rotația platoului de prizme, se poate varia domeniul spectral în planul ocularului.

După ieșirea din grupul de prizme, spectrul este reflectat total de prizma *9* și adus în axul optic al aparatului, cu ajutorul lentilei convergente care constituie luneta aparatului.



← Fig. 1 Schema sistemului optic a stilometrului ST – 7

În această stare, spectrul este trecut prin prizmele *10* și *11*, după care, o parte din el trece prin pana fotometrică *12*, iar cealaltă parte, prin pana fotometrică *17*. Poziția acestor pene se poate modifica, în plan orizontal, prin rotirea a doi tamburi. Prin modificarea poziției penelor față de spectru, se realizează micșorarea sau mărirea intensității luminoase a spectrului.

Partea din spectru care a trecut prin pana fotometrică *17*, este reflectată de prizma *18* din nou cu 90° și focalizată de lentilele *19* și *20*. Prizma *18* se poate deplasa în plan orizontal, cu ajutorul unui tambur, prin aceasta realizîndu-se schimbarea poziției în intervalul spectral în cîmpul ocularului. Această operație permite apropierea liniei spectrale de comparație de linia spectrală a elementului de analizat. După focalizare, spectrul este trecut prin complexul de prizme *21*, după care trece în ocularul aparatului și constituie așa-numitul „spectru de fond".

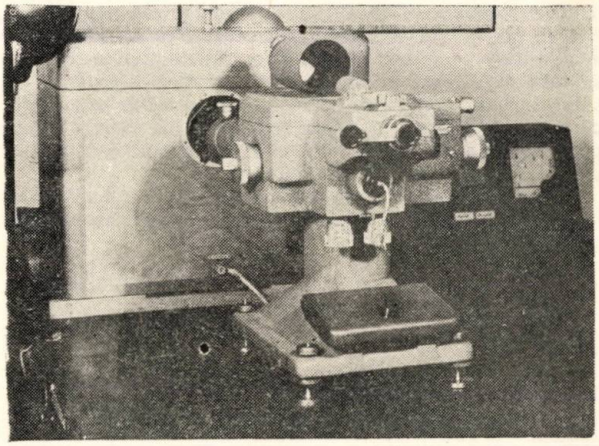


Fig. 2 Ansamblul stilometrului ST – 7 (vedere din partea stîngă).

Partea de spectru care a trecut prin pana fotometrică *12* este — la rîndul ei — reflectată de prizma *13*, focalizată de lentilele *14* şi *15* şi trece prin complexul de prizme *22* în ocularul aparatului.

Citirea poziţiei penelor fotometrice se face cu ajutorul unei scale gradate, fixată solidar deasupra penelor şi a cărei imagine este proiectată printr-un sistem de iluminare şi proiecţie, pe ecranul aşezat pe aparatul spectral.

b) *Izvorul spectral* (fig. 3).

Ca sursă de energie pentru exactitatea spectrului, se foloseşte un generator cu scînteie comandată, construit după montajul S. M. Raiskii.

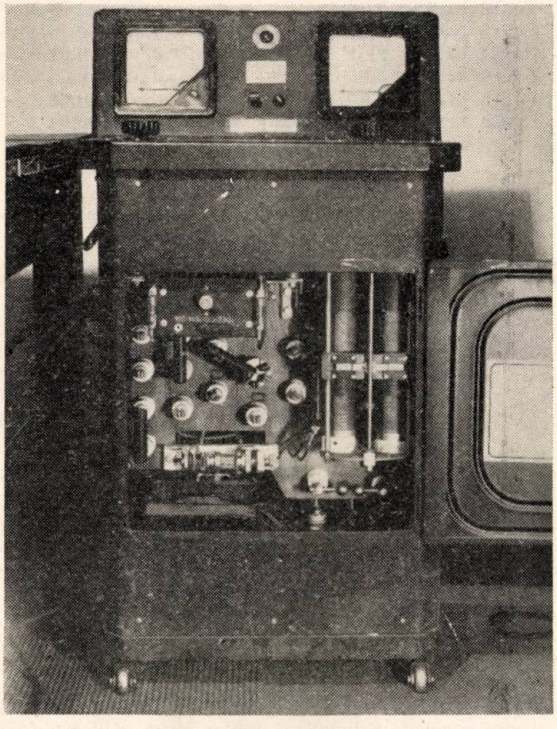


Fig. 3 Generatorul de scîntei I.G.2 (deschis).

Schema generatorului cu scînteie comandată diferă de schemele clasice, formate din transformatorul ridicător de tensiune, capacitate inductivă, variabilă şi intervalul de descărcare, prin aceea că i s-a adăugat un spaţiu suplimentar de descărcare, cum şi o inductanţă suplimentară, ambele legate în paralel în circuitul oscilant.

Generatorul oferă posibilitatea utilizării mai multor scheme de legături, în funcţie de problema analitică pusă (de exemplu executarea determinării folosind scînteia comandată sau descărcare simplă de condensator).

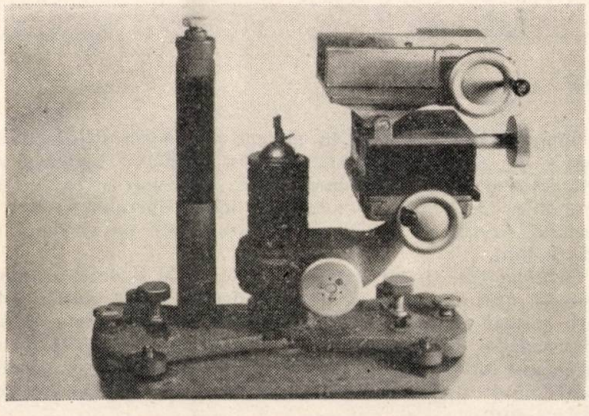


Fig. 4 Stativ pentru fixarea electrozilor.

c) *Stativul de fixare a probelor* (fig. 4).

Stativul este constituit dintr-un dispozitiv de prindere universal, care permite aşezarea probelor de diferite dimensiuni şi forme geometrice. El cuprinde şi un dispozitiv de centrare a probelor faţă de axa optică a aparatului spectral. În timpul lucrului, stativul este aşezat într-o cutie de amortizare împotriva zgomotului, prevăzută şi cu dispozitivele de siguranţă împotriva accesului la electrozii aflaţi sub tensiune.

3. Analiza stilometrică cantitativă

a) *Consideraţii asupra alegerii liniilor de comparaţie.* Analiza stilometrică constă, după cum am mai arătat, în măsurarea diferenţei de intensitate a liniei spectrale a elementului de dozat, faţă de linia de referinţă aleasă dintre liniile elementului de bază. În cazul aliajelor feroase, liniile de referinţă fac parte din spectrul fierului, iar în cazul aliajelor neferoase, din spectrul cuprului.

Ţinînd seamă că intensitatea relativă a liniilor spectrului elementului de bază este constantă, diferenţa de intensitate a perechiei de linii alese va varia numai în funcţie de concentraţia elementului de cercetare.

Perechile analitice de linii (linia de analiză şi linia standardului intern) alese pentru analiza stilometrică cantitativă, trebuie să îndeplinească următoarele condiţii :

— raportul intensităţilor lor luminoase să nu fie sensibil la variaţia condiţiilor de excitare ;

— să se găsească împreună în cîmpul vizual al aparatului (acest lucru este necesar pentru ca ele să poată fi aduse cît mai uşor aproape una de alta, pentru comparare) ;

— diferenţa de lungime de undă între ele să nu fie mai mică de 5 Å ;

— să aibă un potenţial de ionizare apropiat ;

— să nu fie difuze ;

— la concentraţii medii ale elementului de determinat, liniile să poată fi aduse la egalitate de intensitate luminoasă prin manevrarea penelor fotometrice.

b) *Calculul determinării stilometrice.* Pentru calculul concentraţiei unui element într-un anumit aliaj, practica stilometrică se foloseşte de o curbă de etalonare, care reprezintă variaţia diferenţei de intensitate luminoasă dintre linia spectrală a elementului de dozat şi linia spectrală de comparaţie din spectrul fierului (sau al cuprului) aleasă în funcţie de concentraţia elementului de analizat.

Curba de etalonare se determină pentru fiecare element în parte, care face obiectul unei analize stilometrice de serie a aliajului. În practică, ea constituie — de obicei — o determinare personală a operatorului care trebuie făcută cu o deosebită atenţie, ţinîndu-se seamă de toate prescripţiile metodei de lucru. Ea constă în :

1) alegerea probelor etalon cu un conţinut cunoscut şi bine determinat al elementului de dozat ;

2) identificarea şi fotometrarea perechilor de linii, dinainte stabilite ;

3) trasarea propriu-zisă a curbei de etalonare.

Curbele de etalonare, construite în sistemul de coordonare rectangular, au în abscisă logaritmul concentraţiei elementului de dozat, iar în ordonată diferenţa de intensitate dintre linia elementului de dozat şi linia de comparaţie aleasă.

c) *Determinările stilometrice la materialele feroase şi neferoase executate în laboratoarele UTOS.* După lucrările preliminare, începute în anul 1954 în laboratorul de spectografie al uzinelor noastre, s-au pus la punct şi se utilizează curent metode stilometrice de analiză, care permit dozarea elementelor din aliaje feroase şi neferoase.

În tabela 1 se arată elementele pe care le dozăm cu ajutorul acestei metode, cum şi liniile spectrale utilizate pentru dozarea lor stilometrică.

Obiectivele urmărite prin folosirea stilometrului în practica laboratoarelor metalurgice pot fi clasificate după cum urmează :

a) *Dozări rapide de elemente în procesul de elaborare al aliajelor.* Sub acest aspect, în turnătoriile de fontă, stilometrul şi-a găsit o importantă utilizare în procesul de elaborare al fontei, cît şi la analizele finale înainte de turnare.

În tabela 2, sînt redate rezultatele unor determinări stilometrice de siliciu din fontă turnată, în comparaţie cu rezultatele obţinute prin determinarea chimică a aceluiaşi element.

Tabela 1

Nr. crt.	Elementul	Perechea de linii analitice
1	Vanadiu	V = 6 090,216 Å
		Fe = 6 065,49 Å
2	Crom	Cr = 5 206,039 Å
		Fe = 5 227,192 Å
3	Wolfram	W = 4 843,828 Å
		Fe = 4 871,325 Å
4	Mangan	Mn = 4 823,516 Å
		Fe = 4 871,325 Å
5	Siliciu	Si = 6 347,01 Å
		Fe = 6 400,018 Å
6	Cupru	Cu = 5 108,331 Å
		Fe = 5 133,680 Å

Tabela 2

Nr. crt.	Material	Si stilometric %	Si gravimetric %	Eroare faţă de analiza gravimetrică %
1	Fontă normală	2,20	2,27	−4
2	Fontă normală	2,15	2,20	−4
3	Fontă normală	2,24	2,20	+1
4	Fontă normală	2,17	2,20	−2
5	Fontă normală	2,24	2,30	−3
6	Fontă normală	2,25	2,29	−3
7	Fontă normală	2,19	2,15	+1
8	Fontă normală	2,03	2,00	+1
9	Fontă normală	2,11	2,15	−2
10	Fontă normală	2,10	2,08	+1

Pentru analizele de recepţie a fontelor brute, se prezintă în tabela 3 date comparative la dozarea stilometrică a siliciului şi a manganului.

Pentru analizele de oţeluri aliate, prezentăm în tabelele 4 şi 5, rezultatele obţinute la dozarea stilometrică a cromului şi a siliciului dintr-un oţel refractar crom-siliciu, cum şi dozarea Mn, Cr, V, W, din diverse alte oţeluri.

b) *Analize de sortare.* Prin reglarea iniţială a aparatului pentru identificarea şi estimarea concentraţiei unui element

Tabela 3

Nr. crt.	Material	Si gravimetric %	Si stilometric %	Eroare %	Mn volumetric %	Mn stilometric %	Eroare %
1	Fontă brută	2,26	2,24	−1	0,79	0,79	0
2	Fontă brută	2,25	2,17	−3,5	0,78	0,78	0
3	Fontă brută	1,61	1,70	+5,5	0,68	0,67	−1
4	Fontă brută	1,67	1,73	+3,5	0,69	0,66	−4
5	Fontă brută	2,23	2,30	+3	0,67	0,65	−3
6	Fontă brută	2,23	2,24	+4	0,66	0,64	−3

Tabela 4

Nr. crt.	Oţel Cr-Si Şarja nr.	Si gravimetric %	Si stilometric %	Eroare %	Cr volumetric %	Cr stilometric %	Eroare %
1	2 686	2,31	2,30	−0,5	8,96	8,90	−1
2	2 687	2,29	2,19	−9	9,04	8,90	−1,5
3	2 693	2,27	2,22	−3	8,87	8,92	+0,5
4	2 694	2,30	2,20	−4	8,87	9,10	+2,5

dintr-un număr mare de probe, stilometrul poate fi folosit la sortări rapide nedistructive de piese finite (buloane, nituri, chei fixe, tuburi etc.). Astfel, de exemplu, am reuşit să sortăm 563 de chei fixe, cu privire la conţinutul de crom. Analiza s-a executat direct pe produs, găsindu-se 408 chei cu circa 1 % crom, restul de 155 bucăţi fiind rebutate ca necorepunzătoare din punctul de vedere al conţinutului de crom. Tot aşa s-au sortat 4 232 bucăţi tuburi din oţel-crom-molibden, dintre care 71 bucăţi s-au rebutat ca necorespunzătoare din punctul de vedere al conţinutului în crom.

Atît în Laboratorul Central cît şi în laboratoarele rapide ale uzinei noastre, stilometrul are o largă utilizare folosindu-se, în cadrul dozărilor de siliciu din fonte turnate (circa 900 de analize lunar) cum şi la diverse analize de fonte şi oţeluri (sortări, analize informative etc.), însumîndu-se un număr de circa 500 de determinări lunar.

Tabela 5

Nr. crt.	Mn Volumetric %	Mn Stilometric %	Eroare %	Cr volumetric %	Cr stilometric %	Eroare %	V volumetric %	V stilometric %	Eroare %	W gravimetric %	W stilometric %	Eroare %
1	1,66	1,73	+ 4	3,97	3,85	−3	1,30	1,25	−3,5	17,0	18,2	+7
2	0,78	0,83	+ 6	5,35	3,20	−2,5	2,88	3,05	+6	14,3	15,3	+7
3	0,26	0,30	+15	1,05	1,03	−1,5	—	—	—	—	—	—
4	0,51	0,54	+ 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—

4. Concluzii

Metodele stilometrice de analiză constituie un auxiliar valoros în industria metalurgică. Prin uşurinţa şi rapiditatea aplicării acestei metode, se impune ca toate laboratoarele metalurgice şi, în special, laboratoarele rapide de pe lîngă turnătorii, să fie înzestrate cu stilometre.

Se recomandă ca operatorii care lucrează în acest domeniu să-şi păstreze continuitatea lucrului, deoarece cu cît au o practică mai îndelungată, cu atît ei execută mai precis şi mai rapid determinările.

Metodele stilometrice uzează totdeauna de acelaşi număr de operaţii, indiferent de natura elementului de determinat. Operaţiile în metodele de analiză stilometrică sînt simple şi foarte reduse la număr, ceea ce contribuie desigur la eliminarea unor surse importante de erori.

Singurul lucru delicat în aplicarea metodei stilometrice, care — de altfel — constituie partea dificilă a aplicării ei, este acela al specializării operatorilor. Este necesar ca înainte de a trece la efectuarea analizelor, fiecare operator să facă o practică destul de îndelungată, care poate merge pînă la cîteva luni.

Ca încheiere, ţinînd seamă de avantajele şi dezavantajele metodei arătate mai sus, putem afirma că extinderea aplicării acestei metode rapide şi sigure în laboratoarele industriei noastre metalurgice, poate şi trebuie să constituie un important mijloc de control al calităţii materialelor elaborate, contribuind astfel la îmbunătăţirea calităţii produselor noastre finite.

DOZAREA COLORIMETRICĂ DIRECTĂ A URMELOR DE ARGINT ÎN SOL, ÎN PREZENȚA ALTOR CATIONI

Florica Popea și Lucia Bădiceanu

ARGINTUL este foarte răspîndit ca microconstituent [1,2], luînd parte la formarea solului. În vederea unei cercetări sistematice cu privire la răspîndirea sa în sol, în scopul prospecțiunii geochimice, în lucrarea de față s-a căutat să se stabilească :

1) condițiile optime de dezagregare și

2) posibilitățile de determinare directă (cu mijloacele de care dispunem), în prezența elementelor celor mai des întîlnite în cantitate preponderentă față de argint și anume : Cu, Zn, Pb și Fe.

Principiul metodei

Dintre reactivii organici mai mult folosiți [3, 4, 5] ditizona (difeniltiocarbozona) corespunde în cea mai mare măsură pentru determinarea cantităților mici de argint (urmelor). Soluția reactivului în CCl_4 formează în mediu acid un compus ceto, de culoare galbenă, solubil în tetraclorură de carbon sau în cloroform, iar în mediu alcalin un compus enolic solid, roșu închis, foarte greu solubil în tetraclorură de carbon sau în cloroform, așa încît pentru dozările colorimetrice numai primul compus prezintă interes.

Din studiile efectuate [3, 5, 6,] asupra formulelor și constantelor de echilibru, la extracția ditizonatului de argint, se găsește că pentru compusul ceto formula este Ag H Dz (Dz = ditizonă), iar constanta de echilibru $10^{7,6 \pm 0,15}$.

Pentru ca reacția să fie selectivă, am utilizat sarea de sodiu a acidului etilendiamintetraacetic (Komplexon III) [7, 8], în prezența căreia, la pH = 4 — 5 nu reacționează cu ditizona decît Ag, Hg și Pt.

Ditizonatul de argint format (de constituție Ag H Dz) [6] este spălat cu o soluție amoniacală 1 :1 000, ce conține Komplexon III, pentru a îndepărta excesul de ditizonă. Prin comparația culorii cu aceea a unei serii de etaloane, se determină conținutul în argint al probei analizate.

Metoda de dozare a argintului cu ditizonă în prezență de Komplexon III a fost utilizată cu succes în analizele de ape [9], în prezență de Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} și Zn^{2+} în condiții asemănătoare celor din sol.

Partea experimentală

1. Pentru a stabili condițiile optime de dezagregare, am încercat să aplicăm metoda de extracție recomandată de Snell [12] în cazul rocilor. Rezultatele au fost negative. În adevăr, în extrasul probelor fierte cu HNO_3, nu s-a găsit argint. Aceleași probe, după o prealabilă calcinare la 400—500°C, în cuptor electric, evaporate apoi cu 5 ml HNO_3 + + 3 ml H_2SO_4 sau numai cu 3 ml H_2SO_4, pînă la îndepărtarea completă a vaporilor albi de SO_3, au condus la rezultatele din tabela 1.

O extracție mai completă decît aceea cu H_2SO_4 se obține însă prin dezagregarea, în condițiile obișnuite, cu $KHSO_4$ (tabela 1). Topind cantități cunoscute de $AgSO_4$ (1—6μgAg) cu $KHSO_4$ și lucrînd în condițiile metodei, se regăsesc prin colorimetrie exact cantitățile puse.

Nu se poate efectua dezagregarea cu HF + H_2SO_4 pentru a îndepărta silicea, care ar reține eventual ceva argint, deoarece operațiile în vase de platină conduc la rezultate eronate, platina reacționînd cu ditizona în condițiile de lucru.

2. Pentru a verifica specialitatea reacției, la probe de sol cu conținut cunoscut în elemente străine, s-au adăugat cantități cunoscute de argint, care au fost regăsite întocmai, efectuînd determinarea în prezență de Komplexon III. Rezultatele sînt consemnate în tabela 2.

Tabela 1

Denumirea probei	Sol g	Modul de dezagregare	Conținutul în argint p. 1. m	Valoarea medie p.1.m.	Diferența p.1.m.
A	1	Fierbere cu HNO_3	Lipsă		
	1	Calcinare la 400—500°C și evaporare cu H_2SO_4	3,2 3	3,1	
	0,5	Dezagregare cu $KHSO_4$	6 5,5 5,5	5,6	+2,5
B	1	Fierbere cu HNO_3	Lipsă		
	1	Calcinare la 400—500°C și evaporare cu H_2SO_4	6 6	6	
	0,5	Dezagregare cu $KHSO_4$	12		+6
C	1	Evaporare cu HNO_3	Lipsă		
	1	Calcinare la 400—500°C și evaporare cu H_2SO_4	0,7		
	0,5 0,25	Dezagregare cu $KHSO_4$	1,6 1,6	1,6	+0,9
D	1	Evaporare cu HNO_3	Lipsă		
	1	Calcinare la 400—400°C			
	1	și evaporare cu H_2SO_4	0,8		
		Dezagregare cu $KHSO_4$	2,8		+2
E	1	Evaporare cu HNO_3	Lipsă		
	1	Calcinare la 400—500°C și evaporare cu H_2SO_4	0,8 0,7	0,75	
	0,5	Dezagregare cu $KHSO_4$	1,6		+0,85

Tabela 2

Denumirea probei	Sol g	Argint adăugat μg	Argint găsit μg	Dif. μg	Elemente prezente Cu	Pb p.1.m.	Zn	Argint p.1.m.
A	1	—	5,5	—	200	500	85	5,5
	0,5	3	6	3	200	500	85	6
B	0,5	—	6	—	800	3 000	—	12
	0,25	2	5,5	3,5	800	3 000	—	14
C	0,5	—	0,8	—	—	150	—	1,6
	0,25	4	4,4	0,4	—	150	—	1,6

Modul de lucru propus este următorul

Se dezagregă în creuzet de porțelan 1 g sol cu 8 g $KHSO_4$ în modul obișnuit (mai întîi la flacără mică, crescînd apoi treptat și menținînd în cele din urmă la flacără plină a unui bec Mecker 30 — 45 min, după ce toată masa a devenit lichidă). Se lasă să se răcească. Se ia topitura cu apă fierbinte într-un pahar de 50 ml, se fierbe energic 10—15 min și, după răcire, se trece într-un balon cotat de 100 ml. Se aduce la semn, se agită și se lasă să se depună reziduul.

După limpezire (eventual se poate centrifuga) se ia o cotă convenabilă și se trece într-o pîlnie de separare de 300 ml. Se potrivește pH-ul la 4—5, cu 80 ml, dintr-o soluție de acetat de sodiu 10% și 10 ml acid acetic (1 :4); se adaugă cantitatea necesară de Komplexon III dizolvat, în minimum de apă. În general, o soluție de 2 g Komplexon

III în 25 ml apă este suficientă pentru a masca elementele din 1 g sol. Se agită energic, se controlează din nou *p*H-ul (care, în general, nu variază) şi se adaugă dintr-o biuretă soluţie 0,001% ditizonă în CCl_4. Se agită energic 3 min. Ditizonatul de argint galben este separat într-o pîlnie de separare de 50—100 ml, ce conţine 20—25 ml soluţie amoniacală 1 : 1 000, cu 0,5—1 g%, Komplexon III. Se repetă extracţia pînă ce ditizona rămîne verde. Prima porţiune folosită este, în general, de 1 ml; apoi cotele se micşorează pe măsură ce culoarea trece spre verde (cam 0,2 ml). Extractele reunite se agită uşor cu apa de spălare pentru îndepărtarea excesului de ditizonă şi se separă în a doua pîlnie, unde se repetă spălarea în mod similar. De obicei, două spălări sînt suficiente. Numai în cazul unui exces de ditizonă (pătura apoasă puternic colorată în galben) se repetă operaţia şi a treia oară.

După ultima spălare, se trece ditizonatul de argint într-un cilindru gradat de 10 ml, cu dop şlefuit, şi se completează cu tetraclorură de carbon la 4 ml. Se păstrează la întunerec şi se compară (după cel puţin o oră) cu o serie de etaloane — de la 1—6 μg în 4 ml — preparate, fie adăugînd cantităţi cunoscute de argint în soluţia probei rămasă după extracţie cu ditizonă, fie după cum urmează: peste cantităţi cunoscute de argint, se adaugă în pîlnia de separare 10 ml H_2SO_4 *n*/100 + 4 ml $HCOOCH_3$ (1 :4) + 20 ml Na $COOCH_3$ 10% + 2 ml soluţie Komplexon III 0,5‰ (10 miligrame Komplexon III). În aceste condiţii, *p*H-ul este 4—5. Se agită apoi cu ditizonă, se efectuează extracţia şi spălarea ditizonatului în modul arătat.

Lucrînd cu diferite cantităţi de substanţă prin metoda arătată, se obţin rezultatele cuprinse în tabela 3, ceea ce reprezintă o productibilitate mulţumitoare.

Tabela 3

Denumirea probei	Sol g	Elemente prezente			Argint p.l.m.	Diferenţa p.l.m.
		Cu	Pb p.l.m.	Zn		
A	1	200	500	85	5,5	—
	1	200	500	85	5,5	—
	0,5	200	500	85	6	+0,5
B	0,5	—	150	—	1,6	—
	0,25	—	150	—	1,6	—
C	0,5	800	3 000	—	12	—
	0,25	800	3 000	—	14	+2

Observaţii

1. Urmele eventuale de Hg prezente în sol sînt îndepărtate înainte de colorimetrare, în timpul dezagregării, iar Pt lipseşte din sol.

2. Pentru conţinuturi foarte mici de argint, se reunesc extractele a cel puţin 2 g sol.

3. Cantitatea de Komplexon III necesară pentru o determinare, este de cel puţin zece ori mai mare decît conţinutul elementelor ce trebuie mascate. În cazul unei cantităţi insuficiente de Komplexon III, ditizonatul extras devine roşu-violet mai mult sau mai puţin intens, în loc de galben, ceea ce se pune în evidenţă, în special, la spălare, iar determinarea trebuie reluată.

4. Pentru a evita pierderile posibile, la fiecare spălare, după îndepărtarea ditizonatului, se adaugă 2—3 picături de CCl_4, se agită de cîteva ori şi se separă, reunindu-le la ditizonat.

5. Din cauza posibilităţii de adsorbţie a argintului din soluţiile foarte diluate de către pereţii de sticlă ai vaselor, soluţia etalon cu care se lucrează (2μg Ag/ml) se prepară zilnic prin diluţia unei soluţii de Ag_2SO_4, de concentraţie 0,02% g Ag.

6. Etaloanele pot fi păstrate timp de 24 de ore, cu condiţia de a fi ţinute la întuneric.

7. Metoda utilizată prezintă şi avantajul că reactivii nu necesită o purificare prealabilă utilizării, ca în celelalate determinări cu ditizonă, deoarece eventualele impurităţi sînt reţinute de Komplexon III.

8. Singura impuritate care trebuie neapărat evitată este clorul, care leagînd argintul, ar conduce la rezultate mai mici decît cele reale.

Concluzii

După dezagregarea solului cu $KHSO_4$, urmele de argint (în prezenţa unui exces chiar de 10 000 ori mai mare în cationi) se pot doza direct cu ditizonă adăugînd cantitatea suficientă de Komplexon III.

Un chimist, ajutat de un laborant, obţine 10—14 determinări de argint în 8 ore de lucru, aşa încît această metodă rapidă poate fi aplicată şi pentru prospecţiuni geochimice.

Intreprinderea de Prospecţiuni şi Laboratoare

Laboratorul de Geochimie

Bibliografie

1. Rankama K., Sachama G. Th., *Geochemistry*, University of Chicago Press, 1950.
2. Winogradow A. P., *Geochimie seltener und nur in Spuren vorhandener chemischer Elemente im Boden.* Akademie Verlag, Berlin, 1954.
3. Sandell E.B., *Colorimetric determination of traces of metals t,3*, Interscience publishers. Inc. N.Y. 1950.
4. Charlot G. şi Bézier D., *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale* Masson, Paris, 1949.
5. Babko K.A. şi Pilipenko A.T., *Analiza colorimetrică.* Traducere I.D.T., 1951.
6. Trèmillon B., *Bull. de la société chim. de France* Mèm. 1954, pag. 1 156; pag. 1 160; C.Z. 1956, t. 127, pag. 10882.
7. Erdely L., Rady Gy. şi Fleps V., *Acta chim.* Acad. Sci. hung. 1954, t. 5 pag. 33. *Magyar Kémiai Folyóirot* 1954, 5. 60, pag. 193. C.Z. 1955, t. 126, p. 8220; C.Z. 1956 t. 127 pag. 2844.
8. Gorjuschina C.W. şi Gaillis Je.Ja., *Z. für anal. Chemie*, 1957, t. 156, pag. 296; C. Z. 1957, t. 128, pag. 10933
9. Taro Komota, Senji Suenaga, Sadako Nagata., C.A. 1957, t. 51, pag. 10.305.
10. Foster D. Snell, Cornelia T. Snell., *Colorimetrie methods of analysis.* t. 2, D. Van Nostrand, Company, Inc. N. Y. 1949.

DETERMINAREA IONULUI CLOR ÎN SOLUȚII TULBURI ȘI PUTERNIC COLORATE

T. N. Dumitru

Pentru caracterizarea genetică a solurilor, se execută de multe ori analize de extracte apoase, folosind pentru extracție în general raportul 1 : 5.

Deoarece deseori conținutul în săruri solubile în apă este mic, este necesar să se folosească pentru extracție 100 g sol și 500 ml apă, agitîndu-se 15 min.

Cînd soluția este limpede, titrările volumetrice nu întîmpină nici o greutate; dacă soluțiile sînt tulburi sau intens colorate, datorită coloizilor în suspensie, argilei și acizilor humici sau fulvici, determinarea practică nu mai are nici o precizie.

În soluții tulburi, nu se poate determina direct ionul clor, prin metoda volumetrică de titrare cu azotat de argint, întrebuințînd ca indicator cromatul de potasiu. În acest caz, se face în prealabil o coagulare a argilei și a humusului; îndepărtarea acestora din soluție constituie o operație în plus și produce o eroare datorită atît substanțelor coagulante, cît și atmosferei de clor din laborator, ținînd seamă de faptul că filtrarea se face încet.

Metoda propusă înlătură aceste operații suplimentare de coagulare și determină ionul clor direct în soluția apoasă, obținută imediat după filtrare. În procesul de titrare volumetrică propus, se folosește proprietatea ionului clor de a forma combinații nedisociate cu ionul mercuric, momentul virării fiind atins cînd ionul mercuric este în exces. Pentru ca virarea să se producă cît mai bine, trebuie folosită o sare de mercur cît mai disociabilă, și anume azotatul mercuric, $Hg(NO_3)_2$. Reacția de titrare are loc conform echilibrului:

$$2\ Cl^- + Hg\ (NO_3)_2 \rightleftarrows HgCl_2 + 2NO_3^- \qquad (1)$$

Acest echilibru practic trebuie să fie deplasat spre dreapta: de aceea se lucrează în mediu de acid azotic.

Pentru sezisarea punctului de echivalență, se folosește un indicator intern, care — cu excesul de ioni mercurici — să formeze un compus greu solubil sau colorat. În cazul de față, se folosește ca indicator difenil-carbazona, propusă de Dubsky și Tritilek și de Slatta și Muller [2] la titrarea clorului cu ajutorul unei soluții de azotat mercuric. Combinația complexă internă formată între ionul mercuric și indicator, este de culoare violet intensă.

Difenil-carbazona, cum și complexul intern format cu ionul mercuric, sînt solubile în benzen și, prin urmare, pot fi extrase cu ajutorul acestui dizolvant din soluția apoasă. Datorită acestei proprietăți, virarea culorii indicatorului de la galben-portocaliu la violet-albastru în stratul de benzen poate fi observată foarte bine, așa încît culoarea sau tulbureala soluției apoase nu mai stînjenește.

Reactivi folosiți

Soluția de azotat de mercur 0,01 *n*: Azotatul mercuric chimic pur $Hg(NO_3)_2 \cdot 1/2\ H_2O$ se ține în etuvă la 70°C timp de trei ore. Din această substanță, se prepară o soluție aproximativă de 0,01 *n* în mediu de acid azotic. (Acidularea soluției este necesară, deoarece azotatul mercuric hidrolizează ușor în soluție apoasă: $Hg(NO_3)_2 + H_2O \rightleftarrows HgOHNO_3 + HNO_3$).

Cantitatea de acid azotic nu trebuie să depășească concentrația în soluția de azotat de mercur de 0,01 *n* în raport cu acidul azotic. Soluția de azotat de mercur trebuie să aibă un *p*H cuprins între 1,5 și 2.

Factorul soluției a fost determinat volumetric cu o soluție de clorură de potasiu 0,01 *n*.

Soluția de clorură de potasiu KCl 0,01 *n*; se folosește clorură de potasiu p. a. Concentrația clorurii de potasiu a fost determinată pe cale gravimetrică, prin precipitare ca clorura de argint.

Soluția saturată de difenil-carbazonă în etanol de 95%. După cîteva zile de ședere, culoarea roșie-portocalie a soluției trece în roșu. Nu am observat nici o diferență între o soluție proaspătă de culoare portocalie și una veche colorată slab roșu.

Benzen p. a.

Acid azotic HNO_3 0,2 *n*.

Modul de lucru

100 g sol se agită timp de 15 min, cu 500 ml apă și se filtrează printr-un filtru de hîrtie cutat, de 16 cm diametru (metoda de analiză a extractelor apoase); filtratul se prinde într-un vas, de preferință un balon cotat cu dop.

Din filtrat se pipetează 25 ml într-un Erlenmeyer de 100—150 ml (se recomandă ca determinarea să se facă în dublu), se diluează la circa 40 ml și se adaugă 10 picături de indicator, 4 ml acid azotic 0,2 *n* și 2—3 ml benzen, agitîndu-se puternic. Pentru titrare cu azotat mercuric se folosește o biuretă de 25 ml; titrarea se face picătură cu picătură, sub agitare puternică. Cu aproximativ 6 picături înainte de punctul final, apare o colorație violet-roz; la punctul final, la o singură picătură, culoarea virează de la violet deschis la violet-albastru intens.

În mod teoretic, trebuie făcută și o probă oarbă; aceasta permite să se facă corecția nu numai pentru cei 4 ml acid azotic adăugați, ci și pentru cantitatea de acid azotic prezent în azotatul mercuric folosit la titrare. Totuși, eroarea care se face prin neglijarea acestui ultim factor este mai mică de 0,02 ml $Hg(NO_3)_2$ 0,01 *n*. Dacă cantitatea de acid azotic din soluția de azotat de mercur este mai mică decît pentru o soluție de 0,01 *n*, corecția în cazul de față se face numai la cei 4 ml acid azotic, indicator și benzen. Această valoare nu depășește 0,2 ml azotat mercuric 0,01 *n*.

La calcule se ține seamă de valoarea obținută de proba oarbă, care se scade din numărul de ml cu care s-a titrat.

Concluzii și rezultate

Metoda propusă prezintă avantajul că elimină o serie de operații auxiliare, incomode și destul de greu de realizat. În plus, coagularea cu sulfat de aluminiu nu este totdeauna totală.

Precizia care se poate obține cu metoda de mai sus se poate vedea din rezultatele obținute, atît pe clorură de potasiu, cît și pe probe de sol, date în tabelele 1 și 2, în comparație cu metoda gravimetrică la clorura de potasiu și cu metoda titrimetrică cu azotat de argint la probele de sol.

Tabela 1

DETERMINĂRI PE SOLUȚII DE CLORURĂ DE POTASIU CE CONȚIN 0,0354 g/100 ml (DETERMINAT GRAVIMETRIC)

Nr. crt.	sol. KCl ml	clor folosit g	g clor găsit: cu $Hg(NO_3)_2$	Eroare %	cu $AgNO_3$	Eroare %
1	10	0,00354	0,00355	+0,28	0,00354	0,00
2	10	0,00354	0,00353	−0,28	0,00361	+1,98
3	5	0,00177	0,00177	0,00	0,00179	+1,14
4	15	0,00531	0,00526	−0,94	0,00531	0,00
5	10	0,00354	0,00353	−0,28	0,00356	+0,56
6	4	0,00142	0,00142	0,00	0,00148	+4,22
7	10	0,00354	0,00355	+0,28	0,00361	+1,98
8	10	0,00354	0,00355	+0,28	0,00354	0,00
9	10	0,00354	0,00355	+0,28	0,00354	0,00
10	10	0,00354	0,00355	+0,28	0,00361	+1,98
		Eroarea medie %:	± 0,01			±0,85

Tabela 2

DETERMNĂRI PE SOL CERNOZIOMIC GRAS DE FÎNEAȚĂ*)

Nr. crt.	Adîncimea m	Pipetat din 500 ml	ml $Hg(NO_3)_2$ folosiți la titrare	Rezultate obținute în %		Observații
				cu $Hg(NO_3)_2$	cu $AgNO_3$	
1	55 – 75	25	2,40	0,0198	0,0200	
2	75 – 100	25	7,00	0,0587	0,0600	
3	100 – 125	25	10,65	0,0879	0,0897	
4	125 – 150	25	14,60	0,1205	0,1236	
5	150 – 170	25	15,05	0,1242	0,1283	
6	170 – 200	25	18,35	0,1513	0,1532	
7	200 – 220	25	19,00	0,1568	0,1612	Soluție tulbure

*) Profilul 223. 1 300 m. E Lacul Cuburile Mici-Constanța.

În general, rezultatele nu diferă decît la zecimala a treia și numai la cîteva determinări la zecimala a doua. Cele obținute prin metoda propusă sînt, în general, puțin mai mici decît cele obținute prin metoda de titrare cu azotat de argint folosind ca indicator cromatul de potasiu (v. tabela 3).

Rezultatele se pot obține cu destul de mare precizie, respectînd condițiile de lucru și, în special, aciditatea soluției, cel mai optim *p*H fiind între 1,5 și 2, care ar corespunde la 4 ml acid azotic 0,2 *n*.

Tabela 3

REZUTATELE OBTINUTE LA DETERMINAREA CLORULUI ÎN SOLUTIE PUTERNIC COLORATĂ DIRECT CU $Hg(NO_3)_2$, IAR CU $AgNO_3$ DUPĂ CE ÎN PREALABIL A FOST COAGULATĂ ARGILA ȘI HUMUSUL

Localizarea	Adîncimea m	Rezultate obținute în %	
		cu $Hg(NO_3)^2$	cu $AgNO_3$
Tăndărei S. Cioara	0 – 15	0,141 0,141 0,139	0,158
	3 – 8	0,066 0,067	0,067
	12 – 25	0,066 0,043 0,048	0,054
1,5 km S. Parepa cîmpia Mizil-Stîlpu	0 – 12	0,0140 0,0140 0,0132	0,14
	12 – 14	0,0235 0,0235	0,023
	26 – 46	0,0256 0,0252 0,0256	0,028

Notă: Determinările s-au făcut în extracție separată, la o diferență de timp

Bibliografie

1. Liteanu Candin, *Manual de chimie analitică cantitativă. Volumetrie*, pag. 460 – 470.
2. Roberts Irving, *Industrial and Engineering Chemistry*, 8, nr. 5, sept. 1936, pag. 365 – 367.
3. Alexeevski E. V., *Analiza cantitativă*, pag. 360 – 361.
4. Kuznețov V. I., Globus T. L. ș. a., *Reacțiuni și produși chimici*, pag. 916.

DOZAREA URMELOR DE TALIU

Ana Radu

În laboratorul ICEM, s-au încercat diferite metode de dozare a taliului: mai multe metode colorimetrice pentru dozarea urmelor de taliu și o metodă gravimetrică pentru dozarea cantităților mari din acest element. În cele ce urmează, dăm două metode colorimetrice, care au fost puse la punct în laboratorul nostru.

1. Metoda clasică

Metoda constă în extracția taliului cu eter din mediu de acid bromhidric ce conține brom și colorimetrarea complexului albastru-violet, format cu metil-violet și extras cu toluen. Metoda a fost găsită în tratatul lui Guriev: „Metode moderne de analiză în metalurgie", apărut la Moscova în 1955.

Principiul metodei. Taliul conținut în minereu trece în forma trivalentă prin oxidare cu brom în mediu de acid bromhidric (bromură) și se separă de restul elementelor însoțitoare prin extracții repetate cu eter. Extracția se face din mediu de acid bromhidric normal, în scopul separării de antimoniu, care în acest mediu nu se extrage.

După îndepărtarea eterului și distrugerea substanțelor organice cu acid sulfuric în care s-a adăugat acid azotic, se aduce proba la sec.

Se complexează cu metilviolet în mediu slab acid (HCl), după o prealabilă oxidare la valența III-a cu nitrit de sodiu, iar produsul colorat se extrage cu toluen și se colorimetrează cu filtru verde sau alb. Executînd determinările conform metodei pe probe etalon, nu s-au putut obține rezultate constante și reproductibile.

Din cercetarea literaturii de specialitate a rezultat că, numai clorura de taliu trivalentă dă un complex colorat cu metil violet, de unde necesitatea oxidantului (a nitritului de sodiu). Pe de altă parte, excesul de NO_2 și o aciditate prea mare provoacă descompunerea colorantului ceea ce trebuie evitat. Prin tatonări, s-a ajuns la următoarele modificări:

S-a micșorat cantitatea de acid clorhidric 1:1 cu care se dizolvă sărurile de taliu după separarea de celelalte elemente, și anume, de la 3 ml la 1 ml. S-a mărit și diluția acidului, adăugîndu-se apă în pîlnia de separare pînă la un volum de 60 ml, în loc de 10 – 15 ml, cît este indicat în metodă. S-a micșorat influența nitritului de sodiu în exces prin încălzire ușoară, pînă ce se degajă majoritatea vaporilor nitroși (circa 20 min.).

S-au încercat și alte soluții, și anume: să se aducă proba la sec pentru îndepărtarea NO_2, însă atunci s-au constatat fie colorații mai slabe ale complexului cu metilviolet, fie chiar lipsă totală de culoare, fapt care nu s-a putut explica decît prin trecerea taliului din nou în sare monovalentă, sare care nu dă colorație cu metilviolet. De altfel, s-a găsit și în literatură menționea că sărurile de taliu trivalente sînt instabile la încălzire în lipsa oxidantului.

De asemenea, s-a încercat micșorarea influenței nitritului prin introducerea de uree în proporții variabile, însă nu s-au putut obține rezultate concordante din cauza variației nuanțelor (de la albastru la violet și chiar la verde) provocate de acțiunea reducătoare a ureei.

S-au obținut rezultate constante și reproductibile după reducerea cantității de acid, mărirea diluției și eliminarea majorității de vapori NO_2.

Metoda modificată este următoarea

Se cîntăresc 0,5—1 g probă, se dezagregă cu 25—60 ml HCl se oxidează cu 2—5 ml HNO_3 concentrat şi se evaporă pînă la sec pe baia de apă. Se reia de două ori cu 3 cm^3 HCl 1 :1 şi se evaporă la sec, pentru ca nitratul să treacă în cloruri. Se reia cu HCl 10%, se încălzeşte pentru dizolvarea sărurilor, se răceşte pentru precipitarea $PbCl_2$ şi se filtrează.

Filtratul se evaporă la sec, clorurile se trec în bromuri prin evaporări repetate cu HBr conc. ce conţine Br. Reziduul se dizolvă în 8—10 ml HBr *n* ce conţine Br, se răceşte, se trece în pîlnia de separare, spălînd paharul cu 2—3 ml HBr *n* ce conţine Br. Se adaugă un volum egal de eter saturat cu HBr *n*, se agită 1—1,5 min. Stratul apos separat se trece în altă pîlnie, spălată în prealabil cu HBr *n* saturat cu eter şi din nou se face extracţia cu eter. Stratul apos se aruncă, iar cele două extracte se reunesc. Pîlnia se spală cu 1—2 ml eter saturat cu HBr *n*, lichidul de spălare se adaugă la cele două extracţii. Dacă se separă un strat apos, extracţele se scurg din nou, se spală de două ori cu cîte 5 ml soluţie HBr *n* saturat cu eter, agitîndu-se pîlnia cîte 20—30 s. Extractele spălate se trec într-un pahar de 50—100 ml, pîlnia se spală cu puţină apă, care se adaugă în pahar. Se evaporă la sec pe baie de apă.

Reziduul uscat se dizolvă în 5 ml HBr *n* ce conţine Br şi se repetă extracţia de mai sus.

A doua extracţie se face în special pentru separarea de Sb. Dacă este puţin Sb, se poate renunţa la o a doua extracţie.

După evaporarea eterului şi a apei, se adaugă 1 ml H_2SO_4 1 : 1, cîteva picături de HNO_3 conc. pentru oxidare şi se evaporă la vapori albi. Pentru îndepărtarea HNO_3, se adaugă de cîteva ori puţină apă şi se evaporă la sec.

Reziduul se reia cu 1 ml HCl 1 : 1, se încălzeşte uşor, se răceşte, se adaugă 0,2 ml soluţie 10% nitrit de sodiu, se lasă 5 min pentru oxidare, apoi se încălzeşte uşor timp de 20—30 s, pentru îndepărtarea NO_2 în exces, se adaugă repede circa 50 ml apă şi 20 de picături metilviolet (soluţie 0,1%) şi se trece totul în pîlnia de separare, spălînd paharul de două ori cu cîte încă 10 ml apă. În pîlnie se adaugă 10 ml toluen şi se agită 1—2 min. Se separă deasupra stratul de toluen colorat în albastru-violet.

Se repetă extracţia cu toluen, adăugîndu-se şi metilviolet în stratul apos, dacă acesta nu mai este colorat. Pentru concentraţii de 20—100 γ Tl, s-a constatat că sînt necesare trei extracte, ajungîndu-se la un volum final de 25 ml. Cele trei extracte colorate se strîng într-un cilindru de colorimetrie de 25 ml (în lipsa unui balon cotat de acelaşi volum), se agită pentru uniformizarea culorii şi se colorimetrează.

Colorimetrarea s-a făcut la un electrofotocolorimetru FEK prin lumină albă. Citirea rezultatelor s-a făcut pe o curbă de etalonare stabilă. S-a constatat că legea lui Beer este respectată numai între 10—70 γ. Pentru verificarea metodei, s-a lucrat şi pe proba cu adaos de etalon de Tl, obţinîndu-se rezultatele indicate în tabela 1.

Tabela 1

Natura probei	Cîntăriri g	Tl adăugat g	Tl găsit g	Tl găsit în probă %
Nămol	2,0249	—	0,000075	0,0037
Zinc	0,9815	0,00005	0,000076	0,0027
Praf de Zn	2,0000	—	0,000005	0,00025
	2,0059	0,00005	0,000053	0,00024
Nămol de Zn	1,0117	—	0,000013	0,00118
	1,3583	0,00005	0,0000675	0,0013

Lucrînd după această metodă, au fost executate mai multe analize ale subproduselor de la metalurgia zincului.

2. Metoda rapidă

Metoda este o dozare fără extracţie, eliminîndu-se influenţa cationilor dăunători prin cementarea cu Cu electrolitic în mediu slab acid (Zavodskaia Laboratoria, nr. 3, 1957). În soluţia ce conţine Tl, Fe şi Cu se face complexarea Tl cu metilviolet şi apoi extracţia cu toluen. Pentru colorimetrarea complexului colorat, s-a folosit filtrul verde sau alb.

Principiul metodei. Metoda se bazează pe următoarele considerente : în mediu acid, numai unii ioni pot reacţiona cu metilviolet, şi anume : Sb^{3+}, Cl^{6-}, Tl^{3+}, Hg^{2+}, Au^{3+} şi anoinul acidului wolframic. Acesta din urmă nu se extrage cu toluen. Pentru anihilarea influenţei Sb, în mediu de HCl 0,2—0,3 *n*, se introduce perhidrol care nu oxidează Sb^{3+} la valenţa cinci, însă oxidează complet Tl monovalent, în special în prezenţa Fe^{3+}. Se ştie că numai Tl trivalent se completează cu metilviolet. Extracţia Tl cu toluen se face în cele mai bune condiţii la o aciditate de 0,15—0,20 *n*. De aceea, se face o dezagregare acidă, apoi, prin cementare cu Cu se îndepărtează Au şi Hg, Tl se reduce la taliu monovalent, iar Sb la stibiu trivalent sau la metal şi se cementează.

După eliminarea ionilor jenanţi prin cementare, se reglează aciditatea, Tl se complexează cu metilviolet şi se face extracţia cu toluen, colorimetrîndu-se pe filtru verde sau alb.

Mersul analizei. Pentru un conţinut de Tl< 0,002%, se cîntăreşte 1 g minereu, se tratează cu 25—30 ml amestec oxidant de acizi clorhidric (1p) şi azotic (3p); după 15—20 min. se trece pe baie de nisip şi se continuă dezagregarea la încălzire. Cînd volumul ajunge la 3—5 ml, se trece pe baia de apă şi se evaporă la sec. Se reia cu 10 ml HCl conc. şi se evaporă din nou la sec. Se reia cu 20 ml soluţie 2,5% HCl, se încălzeşte la fierbere, se filtrează, se spală cu apă pînă la un volum de 30—35 ml. Dacă soluţia conţine mult Pb, atunci — înainte de filtrare — ea se răceşte. Filtratul se încălzeşte la fierbere şi se introduce în lichid o sîrmă de cupru în spirală, cu diametrul 2—3 mm, care a fost în prealabil curăţită cu HNO_3 diluat şi apoi spălată cu apă distilată. După 2—3 min, spirala se scoate şi se spală cu puţină apă. Dacă suprafaţa este întunecată, sîrma se curăţă şi din nou se introduce în lichid. Operaţia se repetă pînă ce suprafaţa, după un atac de 2—3 min, rămîne neschimbată. După aceasta spirala se mai introduce o dată în soluţie la fierbere şi se ţine încă 5 min. Autorul susţine că, în aceste condiţii, se obţine îndepărtarea a 10 mg Sb, 10 mg Hg şi 1 mg Au, în 15 min. Din analizele executate de noi, s-a constatat că, pentru probele noastre din subprodusele de la metalurgia zincului, a fost nevoie de cîteva ori de cementări repetate, pînă cînd nu s-a mai observat nici o depunere pe spirale de Cu. Lichidul se răceşte. Dacă conţine mult Cu, se poate să se separe săruri de Cu^+. Dacă conţine puţin fier, se introduc 50 mg Fe^{3+} (clorură ferică).

Soluţia se concentrează pe baie de apă pînă la un volum de 20—25 ml. Se adaugă sub amestecare, perhidrol, pînă ce se dizolvă sărurile cuproase şi un exces de 5—6 picături. Se lasă stea 30—40 min, se trece în pîlnia de separare, se aduce volumul la 40 ml, se introduc 10 picături soluţie 0,2% metilviolet, se extrage cu 10 ml toluen. Dacă conţinutul în Tl trece de 7—10 γ ceea ce se vede după intensitatea culorii, se mai repetă extracţia cu 10 ml toluen şi apoi încă o dată cu 5 ml toluen.

Extractele se unesc, volumul final fiind de 25 ml în cilindri colorimetrici gradaţi sau în baloane cotate. S-a colorimetrat la fotocolorimetrul FEK cu filtrul verde sau alb.

Este interzisă ungerea robinetelor cu grăsime sau cu vaselină.

S-a construit o curbă de etalonare, luîndu-se probe cu conţinut de 10, 20, 30—80 γ taliu, la care s-au adăugat 5 ml soluţie 5% $FeCl_3$ şi cîte 1 ml HCl 1 :1. Volumul s-a adus la 20 ml, s-au adăugat 5 picături de perhidrol. După 40 min, s-a trecut soluţia în pîlnia de separare, s-a completat volumul la 40—50 ml, s-au adăugat 10 picături soluţie 0,1% de metil-

Tabela 2

Denumirea probei	% Tl găsit	Elemente adăugate	Tl total găsit după adaos
Minereu sulfuri cu 0,21 % Sb	—	10γTl	9,4 γ
Minereu sulfuri cu 0,21 %	0,0001	10 γ Tl+ 5 mg Sb	19,5 γ

violet şi s-au făcut extracţii cu toluen pînă la un volum final de 25 ml. S-a constatat că extractul albastru-violet urmează legea lui Beer. S-a colorimetrat în lumină albă la fotocolorimetrul FEK.

Tabela 3

Numărul probei	% Tl găsit prin metoda clasică	% Tl găsit prin metoda rapidă
1	0,0016	0,0013
2	0,00074	0,00072
3	0,0015	0,0019
	0,0016	
4	0,00346	0,0038
	0,00435	

Prin această metodă s-a dozat taliul din diferite produse de la industria zincului. Pentru verificarea metodei, s-au lucrat unele probe în paralel prin metoda rapidă şi metoda clasică. De asemenea, s-au lucrat probe în paralel cu adaosuri cunoscute de taliu şi elemente care pot jena, ca de exemplu Sb. Rezultatele obţinute sînt indicate în tabelele 2 şi 3.

Deoarece s-a constatat că metoda dozării taliului după cementarea elementelor dăunătoare, cu Cu, are aceeaşi precizie ca metoda extracţiei din acid bromhidric şi este mai rapidă, eliminînd extracţiile cu eter şi evaporările, s-a introdus această metodă în practica curentă a laboratorului.

FENOMENUL DE ADSORBŢIE CA MIJLOC DE CERCETARE ANALITICĂ

Gh. Pavlovschii şi Ch. Hera

Cercetările cromatografice se bazează pe aplicarea multilaterală a fenomenului de adsorbţie. În practica analizei cromatografice, acest fenomen se aplică fără cunoaşterea regularităţilor care determină repartizarea substanţelor între sistemul adsorbtiv şi soluţia în echilibru.

Perspective mult mai mari oferă cromatografia care se bazează pe cunoaşterea detaliilor şi a raporturilor cantitative, care dirijează fixarea unui component pe suprafaţa de adsorbţie a sistemului cercetat în prealabil şi care permit controlarea condiţiilor de formare a unui strat monomolecular.

Pentru aflarea capacităţii de adsorbţie a unui sistem, se procedează în felul următor:

În 12 pahare se introduce substanţa, a cărei capacitate de adsorbţie sau suprafaţa de adsorbţie trebuie determinată, de pildă cîte 10 mg de fibre de bumbac (spălat). Aceste probe de bumbac se tratează cu doze crescînd de albastru de metilen în soluţie, în aşa fel încît în fiecare pahar se adaugă cîte 50 ml soluţie cu un conţinut crescînd de albastru de metilen, care variază de la 0,25 γ în paharul 1, pînă la 5,0 γ în paharul 12. Conţinutul paharelor se amestecă şi se lasă în repaus timp de 20 min. După acest interval de timp, se determină colorimetric cantitatea de albastru de metilen rămasă în soluţie.

În felul acesta, se obţine o serie de cifre, în care se oglindeşte fenomenul de fixare a albastrului de metilen pe suprafaţa fibrelor de bumbac.

Aşezînd într-un sistem de coordonate rezultatele obţinute, în aşa fel ca pe axa absciselor să se noteze cantitatea de albastru de metilen adăugată, iar pe axa ordonatelor cantităţile de albastru de metilen rămase în soluţie, se obţine o înfăţişare grafică a mersului fenomenului de adsorbţie a albastrului de metilen pe fibrele de bumbac.

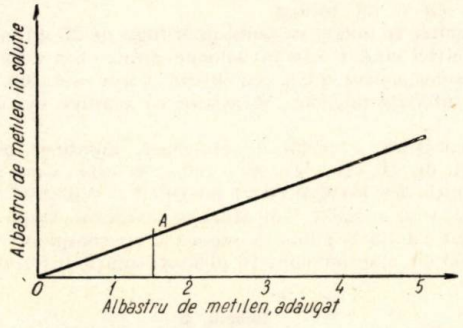


Fig. 1

Tabela 1 reprezintă valorile experimentale obţinute în această experienţă, iar diagrama din fig. 1, reprezintă înfăţişarea grafică a acestor rezultate.

După cum se vede, în diagramă apar două linii drepte, care se întretaie. Punctul de întretăiere indică acel moment din desfăşurarea fenomenului cînd, în procesul de adsorbţie, procesul de fixare a moleculelor de albastru de metilen pe suprafaţa fibrelor de bumbac, se produce o schimbare. Această schimbare apare atunci cînd în sistem se adaugă o doză de colorant ce depăşeşte cantitatea corespunzătoare punctului de întretăiere a liniilor. Cantitatea ce nu depăşeşte valoarea

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE LA CERCETAREA FENOMENULUI DE ADSORBŢIE A ALBASTRULUI DE METILEN PE FIBRE DE BUMBAC

Paharul nr.	Cantităţile de albastru de metilen adăugate în soluţie în γ/50 ml	Cantităţile de albastru de metilen rămase în soluţie în γ/50 ml
1	0,25	0,20
2	0,50	0,35
3	0,75	0,50
4	1,00	0,65
5	1,25	0,80
6	1,50	0,96
7	1,75	1,15
8	2,00	1,35
9	2,50	1,70
10	3,00	2,05
11	4,00	2,80
12	5,00	3,55

de 1,50 γ albastru de metilen, corespunzătoare segmentului $O - A$ din diagramă, se fixează pe suprafaţa fibrelor într-un fel, iar cantităţile adăugate în cantităţi mai mari se fixează altfel.

Ţinînd seamă că suprafaţa fibrelor de bumbac cuprinse în 10 mg de bumbac, determinată pe calea măsurării directe a lungimii şi diametrului firelor, este de 1 875 mm², se deduce că pe 1 000 mm² s-a fixat 0,80 γ albastru de metilen. Greutatea moleculară a albastrului de metilen ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$) fiind egală cu 373,7, rezultă că suprafaţa de 1 000 mm² ((sau 10^{17} Å²) a fibrelor de bumbac a fost ocupată cu:

$$\frac{0{,}80 \cdot 6{,}09 \cdot 10^{23}}{373{,}7 \cdot 10^{6}} = 1{,}30 \cdot 10^{15} \text{ molecule.}$$

Prin urmare fiecare moleculă a ocupat o suprafaţă de 77 Å². Din această valoare se pot calcula dimensiunile moleculei şi mărimea diametrului. Din rezultatele obţinute, reiese că raza moleculei de albastru de metilen are 5,0 Å, ceea

ce coincide perfect cu valoarea obținută pe altă cale (după Kopp).

Acest exemplu demonstrează că, pe baza cunoașterii regularităților care dirijează mersul general al fenomenului de adsorbție, se poate determina suprafața activă de adsorbție a sistemului cercetat și obține valorile experimentale, care permit calcularea diametrului moleculelor de substanță cercetată.

În cazul cînd se urmărește determinarea suprafeței de adsorbție a unui sistem necunoscut se folosește un colorant cu dimensiunile moleculare cunoscute, iar în cazul cînd se urmărește determinarea dimensiunilor moleculare, trebuie să se folosească un sistem de adsorbție, a cărui suprafață a fost determinată în prealabil cu ajutorul unui colorant cu dimensiuni cunoscute.

IDENTIFICAREA ȘI ESTIMAREA CUPRULUI ȘI A COBALTULUI ÎN PREZENȚA CANTITĂȚILOR MARI DE FIER, PRIN CROMATOGRAFIE PE HÎRTIE

M. Sterescu și N. Keim

Identificarea, dar mai ales estimarea urmelor de cobalt și de cupru în prezența cantităților mari de fier constituie o problemă delicată din punct de vedere analitic. Metodele chimice nu permit dozarea cobaltului și a cuprului în aceste condiții.

Metodele fizico-chimice, în general, nu pot fi aplicate decît după o prealabilă separare a fierului, operație foarte laborioasă.

Cromatografia pe hîrtie ne-a permis, totuși, să stabilim o metodă foarte simplă pentru identificarea și dozarea acestor două elemente.

Metoda se bazează pe faptul că, folosind ca lichid de irigare un amestec de alcool butilic cu acid clorhidric, cobaltul, cuprul și fierul se pot separa avînd valorile $Rf = 0,09$, respectiv 0,30 și 0,92 *). Această separare este însă recomandată pentru cazurile în care cele trei elemente se găsesc în cantități aproximativ egale. În cazul de față, fierul se găsește în cantități de circa 100 de ori mai mari decît cuprul și cobaltul, iar pentru efectuarea cromatografiei este necesară distingerea prealabilă a substanțelor organice din amestec.

În urma încercărilor noastre, am stabilit că mari cantități de fier (de ordinul centigramelor) nu împiedică identificarea cobaltului și a cuprului, așa cum ar fi fost de așteptat în cazul cromatografiei pe hîrtie. Aceasta ne-a permis să stabilim o metodă de identificare și dozare a cobaltului și a cuprului, din Neoanemovit (sirop), produs al industriei noastre de medicamente, care conține: ferrum oxydat sacharatum 12 g, cuprum chloratum 0,05 g, cobaltum chloratum 0,05 g, sirop aromat q. s. ad. 100 g

Aprecierea cantitativă s-a făcut planimetric, după mărimea suprafeței spoturilor, comparativ cu probele etalon.

Partea experimentală

Reactivi necesari:

1) eluant: se amestecă alcool butilic normal cu acid clorhidric conc., în raport volumetric de 85 : 15;
2) reactiv de culoare: acid rubeanic 0,1%, în alcool 96%;
3) acid sulfuric conc. p. a.;
4) hîrtie cromatografică Whatman nr. 1;
5) soluție 0,05% clorură cuprică ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$);
6) soluție 0,05 % de clorură de cobalt ($CuCl_2 \cdot 6H_2O$).

Modul de lucru

5 g sirop Neoanemovit se dezagregă, conform tehnicii cunoscute, cu acid sulfuric și cu perhidrol. După dezagregare, soluția se evaporă la sicitate și apoi se reia cu 10 ml acid clorhidric 12%.

Pe o fîșie de hîrtie cromatografică, lată de 15 cm, se însemnă pe linia de start trei puncte, așezate la o distanță egală unul de altul și numerotate 1, 2 și 3.

Pe locurile numerotate 1 și 2, se pipetează, cu o micropipetă, 0,005 ml din soluția etalon de clorură de cupru, respectiv clorură de cobalt. Pe locul 3 se pipetează 0,01 ml din proba analizată.

După uscarea petelor la un suflător de aer, hîrtia se introduce într-un vas, pe fundul căruia se găsește un cristalizor cu eluant și se lasă în contact cu vaporii eluantului timp de 12 ore. După acest interval, se introduce hîrtia în eluant și se irigă descendent 36 de ore. Hîrtia se scoate din vas și se usucă cu un curent de aer cald, apoi se pulverizează cu reactivul de culoare.

Cromatograma umedă se introduce într-un vas, pe fundul căruia se găsește o capsulă cu amoniac concentrat. În această atmosferă, coloratia petelor se intensifică, cuprul dă o pată verde-măslinie, iar cobaltul una galben-brună.

Rezultatele obținute sînt indicate în tabela 1.

Tabela 1

DOZAREA CUPRULUI ȘI A COBALTULUI DIN NEOANEMOVIT (SIROP)

Nr. crt	Cantitatea de Co^{2+} la 100 g sirop, exprimată în g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$		Eroare %	Cantitatea de Cu^{2+} la 100 g sirop exprimată în g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$		Eroarea %
	calculat %	găsit %		calculat %	găsit %	
1	0,05	0,055	+10	0,05	0,0465	− 7
2	0,05	0,047	− 6	0,05	0,054	+ 8
3	0,05	0,054	+ 8	0,05	0,056	+12
4	0,05	0,056	+12	0,05	0,0545	− 9
5	0,05	0,055	+10	0,05	0,045	−10
6	0,05	0,0445	−11	0,05	0,044	−12

Concluzii

1. S-a stabilit o nouă metodă pentru identificarea prin cromatografie pe hîrtie a cuprului și cobaltului în prezența cantităților mari de fier.
2. Metoda permite, de asemenea, dozarea cantităților mici de cupru și de cobalt în prezența fierului.
3. Metoda s-a aplicat pentru controlul produsului Neoanemovit (sirop), care conține cupru, cobalt și fier în proporțiile menționate, în prezență de substanțe organice.

*) W. A. Reeves and Crumpler: *Anal. Chem.* 1951, *23*, 1576

DOZAREA RAPIDĂ A ACETATULUI DE VINIL DIN PRODUSUL BRUT

A. Miss şi Tatiana Evsicov

Importanţa acetatului de vinil pentru fabricarea maselor plastice, cum şi pentru prepararea unor produşi de sinteză este bine cunoscută.

Acetatul de vinil se obţine prin trecerea unui amestec de acetilenă şi vapori de acid acetic peste catalizatori la temperaturi cuprinse între 170 şi 220°C. Rezultă un produs care conţine circa 60% acetat de vinil, cantităţi mici de diacetat de viniliden, acetaldehidă, produşi de polimerizare ai acetatului de vinil şi circa 40% acid acetic. Produsul brut trece direct într-o instalaţie de distilare continuă, din care se obţine acetat de vinil pur. La schimbări ale debitelor, suprafeţei sau compoziţiei catalizatorului, la modificarea temperaturii, la apariţia unor impurităţi (AsH_3, PH_3), produsul brut îşi schimbă compoziţia, iar funcţionarea continuă a instalaţiei de distilare poate fi mult deranjată.

De aceea, controlul rapid al compoziţiei produsului brut este foarte util. În literatură, se indică metoda de dozare prin saponificare cu NaOH [1], bromurarea dublei legături şi determinarea iodometrică a excesului de brom [2], titrarea cu bromat-bromură, punctul final indicîndu-se prin decolorarea metil-oranjului [3] sau, mai bine, pe cale electrometrică, (dead-stop) [4]. Aceste metode nu sînt însă suficient de rapide şi trebuie efectuate în laborator, de către un personal bine instruit.

De aceea, am întreprins o serie de lucrări pentru găsirea unei metode simple şi rapide, care să se poată aplica chiar în secţia de fabricaţie de către operatorii instalaţiei.

Partea experimentală

Solubilitatea acetatului de vinil în apă este 2% la 20°C [5]. În prezenţa acidului acetic, solubilitatea este mai mare, iar în soluţii saline este mai mică. Adăugînd apă la amestecul de vinil brut, se obţin două straturi: stratul superior constă în special din acetat de vinil şi cantităţi mici de apă, acid acetic, acetat de viniliden şi acetaldehidă. Stratul inferior constă în apă şi acid acetic, drept componente principale, iar în cantităţi mici conţine acetat de vinil şi acetaldehidă. Am încercat să determinăm, acetatul de vinil din volumul stratului superior.

Încercări preliminare

Acetatul de vinil brut, dozat pe cale bromometrică, s-a agitat în vase gradate cu proporţii diferite de apă, (1 : 1; 1 : 1,5; 1 : 2) şi s-a încercat să se obţină o relaţie simplă între volumul stratului superior şi conţinutul probei în acetat de vinil. S-a obţinut o relaţie liniară între conţinutul de acetat de vinil al probei şi volumul stratului superior, în special la raportul 1 : 2. Dificultatea a constat însă în separarea straturilor: în cursul agitării se formează o emulsie, care se desface numai după 5—10 min.

Folosind soluţii de NaCl în loc de apă, straturile se separă repede. S-au făcut încercări cu soluţii de NaCl de diferite concentraţii (5, 10, 15, 20% şi soluţii saturate), în raporturi diferite faţă de acetatul de vinil (1 : 1; 1 : 1,5; 1 : 2; 1 : 3) şi în diferite vase gradate. În vase înguste, straturile nu se separă bine. Vasele largi se agită greu. Rezultate bune s-au obţinut cu eprubete gradate, cu diametrul interior de 12 mm şi cu soluţii apoase de 10% NaCl. Raporturile acetat de vinil/soluţie NaCl 1 : 1 şi 1 : 1,5 au dat rezultatele cele mai bune.

Stabilirea curbei de etalonare

Conţinutul de acetat de vinil din produsul brut scade repede în primele 24 de ore, iar după aceea mai încet, datorită polimerizărilor. Curba de etalonare trebuie stabilită pentru acetat de vinil brut, proaspăt. De aceea, probele de acetat de vinil luate direct din instalaţie s-au dozat imediat pe cale bromometrică, şi, în acelaşi timp, produsul s-a agitat cu soluţie de NaCl. Rezultatele sînt trecute în tabela 1 şi în fig. 1 şi 2.

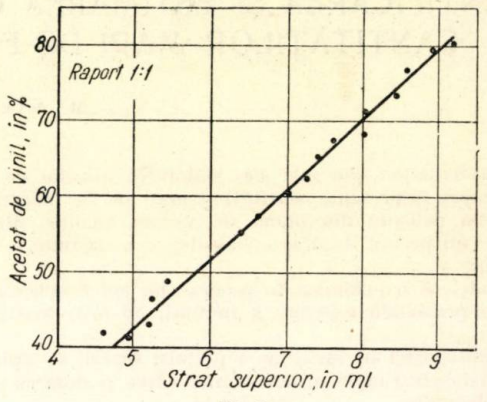


Fig. 1

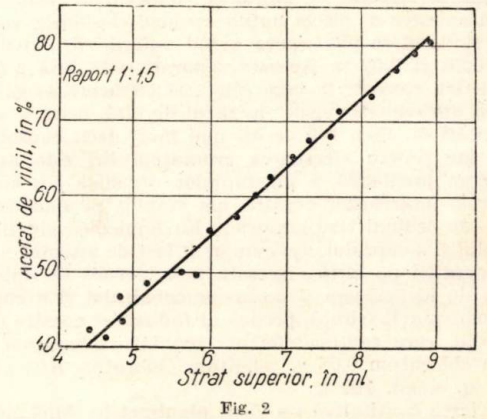


Fig. 2

Tabela 1

Data efectuării determinării	ml strat superior, la raporturile :		Acetat de vinil, % determinat bromometric
	1 : 1	1 : 1,5	
23. X.1951	5,6	5,2	47,5
24. X.1951	5,2	4,8	43,3
26. X.1951	6,4	6,0	55,0
27. X.1951	6,6	6,3	57,0
29. X.1951	4,6	4,4	41,8
30. X.1951	7,0	6,6	60,0
1.XI.1951	6,0	5,8	49,2
3.XI.1951	7,2	6,8	62,2
4.XI.1951	5,4	5,2	48,3
5.XI.1951	8,0	7,6	68,0
6.XI.1951	5,6	5,2	44,5
7.XI.1951	6,0	5,6	49,6
8.XI.1951	4,9	4,6	41,0
9.XI.1951	8,6	8,4	76,5
10.XI.1951	5,2	4,8	46,2
11.XI.1951	9,2	8,9	80,2
12.XI.1951	7,4	7,1	65,0
14.XI.1951	8,45	8,1	73,1
15.XI.1951	8,5	7,7	71,1
16.XI.1951	7,6	7,3	66,9
17.XI.1951	8,95	8,65	78,9

Din fig. 1 şi 2, se observă că punctele se încadrează pe o dreaptă, în special la concentraţii peste 50% acetat de vinil. În mod practic, nu interesează concentraţiile sub 50%, deoarece instalaţia de fabricaţie trebuie să furnizeze un produs cu cel puţin 60% acetat de vinil. De aceea, nu ne-a preocupat o metodă mai precisă pentru concentraţiile sub 50 %.

Trebuie să menţionăm că distanţa punctelor de la curba de etalonare se datoreşte nu numai erorii metodei prezentate, ci — într-o măsură cel puţin egală — metodei de dozare bromometrică, cum şi variaţiilor de concentratie care se produc între două determinări, datorită polimerizărilor. De aceea, eroarea metodei propuse este mai mică decît cea rezultată din diagrame.

Modul de lucru

Într-o eprubetă gradată de 25 ml (lungimea 300 mm, diametrul 12 mm, cu subdiviziuni de 0,1 ml) se introduc cu pipeta 15 ml soluţie de NaCl 10% şi 10 ml acetat de vinil brut. Se astupă eprubeta cu un dop de cauciuc şi se agită foarte bine, timp de circa 15 s. Apoi, se lasă 2—3 min în repaus, în care timp se separă complet cele două straturi. Se citeşte volumul superior (de exemplu 7,2 ml), iar din diagrama de etalonare (fig. 2) rezultă concentraţia acetatului de vinil din produsul brut (de exemplu 65,5%).

Durata: 3—4 min; eroarea maximă ± 3% pentru o determinare.

Pentru o mai mare precizie, este recomandabil să se efectueze 2—3 probe paralele.

Soluţia de NaCl 10% se prepară dizolvînd 10 g clorură de sodiu în 900 ml apă de robinet, apoi se filtrează soluţia.

Concluzii

Pentru urmărirea fabricaţiei acetatului de vinil s-a elaborat o metodă analitică foarte simplă, care constă în următoarele: 10 ml acetat de vinil brut se agită cu 15 ml soluţie apoasă de NaCl 10%. Din volumul stratului superior şi cu ajutorul unei curbe de etalonare, se deduce procentul de acetat de vinil. Eroarea metodei nu este mai mare decît a altor metode de dozare a acetatului de vinil din produsul brut. Analiza poate fi efectuată în 3—4 minute în secţia de fabricaţie, de către operatorii instalaţiei. Metoda se aplică în mod curent, începînd din anul 1951, pentru urmărirea sintezei acetatului de vinil.

Lucrarea a fost efectuată la Uzina ICECHIM în anul 1951.

Bibliografie

1. * * *, *Vademecum* Analitico Montecatini, Milano, 1951, p. 409.
2. Zavarov G. V., *Zav. lab. 8*, 571, 1939.
3. Rossi P., teză de doctorat, Universit. Firenze, 1942.
4. Capitani C. şi Imperiale P., *La Chimica e l'Industria, 36*, 607, 1954.
5. * * *, *Manualul inginerului chimist*, vol. I. Ed. Tehnică, 1951.

DOZAREA ACIDULUI METILEN-BIS-TIOGLICOLIC

A. Miss şi Alma Arsene

Dozarea acizilor organici în prezenţa acizilor anorganici şi a sărurilor lor este relativ simplă, în următoarele cazuri:

a) în cazul cînd acidul organic se deosebeşte de substanţele însoţitoare, prin reacţii specifice şi cantitative (de exemplu dozarea iodometrică a acizilor penicilinici) [1, 2];

b) în cazul unui amestec binar, prin dozare indirectă, prin determinarea acidului anorganic (de exemplu, acizii sulfonici în prezenţa acidului sulfuric);

c) prin extracţii selective şi cantitative cu un solvent adecvat şi la titrarea acidului extras cu alcalii;

d) acizii slabi, pot fi dozaţi prin titrare potenţiometrică sau conductometrică.

În multe cazuri, nu poate fi aplicată nici una dintre aceste metode. Ca exemplu, dăm dozarea acidului metilen-bis-tioglicolic *) în amestec cu Na_2SO_4, H_2SO_4, NaCl, HCl etc.

În literatura consultată, negăsind indicaţii pentru rezolvarea acestei probleme, am efectuat lucrările descrise în continuare.

Partea experimentală

1. *Încercări preliminare.* Nu am putut găsi nici o reacţie specifică acidului metilen-bis-tioglicolic. Fiind un acid puternic, prin titrare potenţiometrică se obţine numai un singur salt de potenţial în prezenţa acizilor minerali.

În vederea extracţiei selective, am încercat solubilitatea acidului metilen-bis-tioglicolic în diverşi solvenţi. Astfel, în solvenţi aromatici (benzen, toluen) şi în solvenţi cloruraţi (cloroform, tetraclorură de carbon) acidul metilen-bis-tioglicolic este insolubil. Se dizolvă uşor în alcooli (metanol, etanol, *n*-butanol) şi în acetonă, dar aceşti solvenţi nu sînt selectivi, dizolvînd şi acizii anorganici.

Cea mai simplă posibilitate de dozare ni s-a părut esterificarea acidului organic cu un alcool, care trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

a) să fie nemiscibil sau puţin miscibil cu apa, pentru a servi atît la eliminarea apei din vasul de esterificare, randamentul esterificării devenind astfel cantitativ — cît şi la extracţia acidului organic din soluţiile apoase;

b) temperatura de fierbere a alcoolului să nu fie atît de ridicată încît acizii anorganici să degradeze substanţele organice;

c) să nu formeze esteri cu acizii anorganici — în special cu acidul sulfuric, care se adaugă drept catalizator — sau esterii să hidrolizeze cînd se neutralizează masa de reacţie, sau să fie nehidrobilizabili în condiţiile determinării indicelui de saponificare.

n-Butanolul îndeplineşte condiţiile de la punctele *a* şi *b*. Condiţia cerută de punctul *c* am verificat-o prin probe oarbe, efectuate în aceleaşi condiţii ca şi analiza:

S-au fiert 30 ml *n*-butanol la reflux cu o picătură de acid sulfuric concentrat, timp de două ore. După aceea, s-au îndepărtat circa 20 ml butanol prin distilare, s-au adăugat 20 ml etanol şi două picături metacresolpurpur şi s-a neutralizat cu KOH 0,5 *n*. S-a adăugat un exces măsurat de KOH, s-a fiert 1/2 oră şi apoi s-a titrat cu HCl 0,5 *n*; s-a consumat acelaşi volum de HCl ca şi la titrarea aceluiaşi volum de hidroxid, fără tratarea descrisă. De aici, se deduce că — în mod pratic — acidul sulfuric nu deranjează dozarea.

2. Stabilirea timpului necesar pentru esterificare

Am lucrat cu acid metilen-bis-tioglicolic recristalizat de două ori, din apă, cu un conţinut de 95,5%, dozat acidimetric. S-a esterificat circa 1 g acid cu 30 ml butanol, timp de 1/2, 1, 2 şi 3 ore, în condiţiile arătate la modul de lucru. Apoi, s-a determinat indicele de saponificare. Rezultatele sînt rezumate în tabela 1.

Se observă că, după 30 min de fierbere, esterificarea este cantitativă.

Devierile de la medie sînt de cel mult ± 0,8%, ceea ce este satisfăcător pentru cazul de faţă. Devierea depinde în mare

*) Acidul metilen-bis-tioglicolic se obţine din monocloracetat de sodiu, tiosulfat de sodiu şi formaldehidă, în prezenţa acidului sulfuric. Din soluţie, cristalizează o parte din acidul metilen-bis-tioglicolic, fiind impurificat cu substanţele enumărate. În soluţie rămîne o cantitate variabilă de acid metilen-bis-tioglicolic. §31. Pentru o fabricaţie raţională a acidului, cît şi a esterului butilic (plastifiantul 88 este unul dintre puţinii plastifianţi care conferă obiectivelor de policlorură de vinil o plasticitate perfectă pînă la —40°C, se impune dozarea acidului metilen-bis-tioglicolic, atît din cristale, cît şi din soluţia apoasă.

Tabela 1

Nr. crt.	Timp de esterificare min	Găsit %	Deviere de la medie
1	30	96,3	+ 0,6
2	30	95,6	− 0,1
3	60	95,0	− 0,7
4	60	95 2	− 0,5
5	120	95,2	− 0,5
6	120	96,5	+ 0,8
7	180	95,4	+ 0,7
8	180	96,5	+ 0,8
	Media	95,7	

măsură de virajul indicatorului de *p*H (metacresolpurpur) care, în soluţii colorate, nu se observă destul de uşor. Prin titrare potenţiometrică, se poate mări precizia determinărilor.

3. Modul de lucru pentru dozarea cristalelor

Aparatura de esterificare este reprezentată în fig. 1.

Balonul *B*, de 100 ml, cu fund drept şi gît scurt, se încălzeşte de preferinţă pe o plită electrică *P*. Tubul care conduce vaporii din balonul *B* spre refrigerentul *R* se izolează termic (de exemplu cu sfoară de azbest), pentru micşorarea cantităţii de apă şi butanol care s-ar condensa aici. Partea inferioară a separatorului este închisă printr-un tub de cauciuc şi o clemă. Volumul separatorului pînă la tubul lateral este de 22 ml.

Pentru saponificare, balonul *B* se ataşează în continuare la un refrigerent ascendent R_1 (fig. 2).

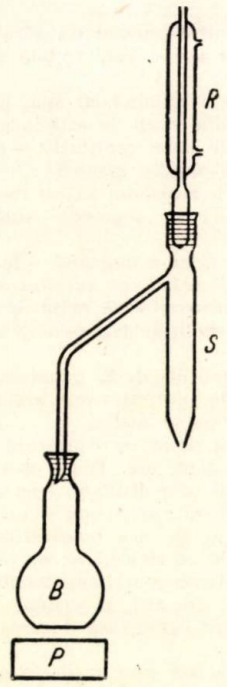


Fig. 1

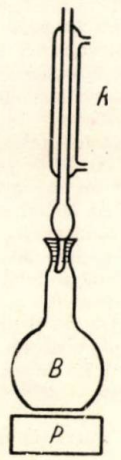


Fig. 2

a) *Esterificarea.* În balonul *B* se introduce circa 1 g acid metilen-bis-tioglicolic exact cîntărit, se adaugă 30 ml *n*-butanol, o picătură de H_2SO_4 conc. şi cîteva bucăţi de porţelan poros. După ataşarea balonului la aparatura din fig. 1, se încălzeşte la fierbere în aşa fel încît să picure din refrigerentul *R* cel puţin două picături pe secundă. După 15 min nu se mai antrenează apă. După 30 min se scurge apa din separatorul *S* şi se continuă distilarea pînă ce s-a umplut separatorul cu butanol. Pentru o răcire rapidă, se scoate plita electrică de sub balonul *B*.

b) *Neutralizarea.* După răcire, se detaşază balonul *B* şi se adaugă 20 ml etanol şi trei picături soluţie de metacresolpurpur. Se neutralizează cu NaOH 0,5 *n*, apoi se adaugă, cu pipeta, 20 ml NaOH 0,5 *n*.

c) *Saponificarea.* Balonul *B* se ataşează la un refrigerent ascendent (fig. 2) şi se pune la fiert pe plita electrică timp de 30 de minute. După răcire, se titrează cu HCl 0,5 *n*.

Calculul

$$\text{Acid metilen-bis-tioglicolic} = \frac{20 \cdot f - v \cdot f'}{a} 4{,}9,$$

în care

f este factorul soluţiei de NaOH 0,5 *n*;
f' — factorul soluţiei de HCl 0,5 *n*;
v — ml soluţie HCl 0,5 *n* folosiţi la titrare:
a — g substanţă cîntărită.

4. Dozarea acidului metilen-bis-tioglicolic din soluţii apoase

Cînd soluţiile sînt neutre sau alcaline, acidul organic trebuie pus în libertate prin acidulare la *p*H 1—2.

După concentraţia acidului şi compoziţia soluţiei, se procedează în mod diferit.

A. *Soluţii conţinînd peste 1% acid metilen-bis-tioglicolic, sărace în săruri şi acizi anorganici.* Se introduce în balonul *B* un volum de soluţie, care conţine circa 1 g acid metilen-bis-tioglicolic, 30 ml butanol şi o picătură de H_2SO_4. Apoi se fierbe în aparatura reprezentată în fig. 1, pînă ce nu se mai antrenează apă, continuînd încălzirea încă 15 min. Urmează neutralizarea soluţiei şi saponificarea esterului în felul arătat la pct. 3.

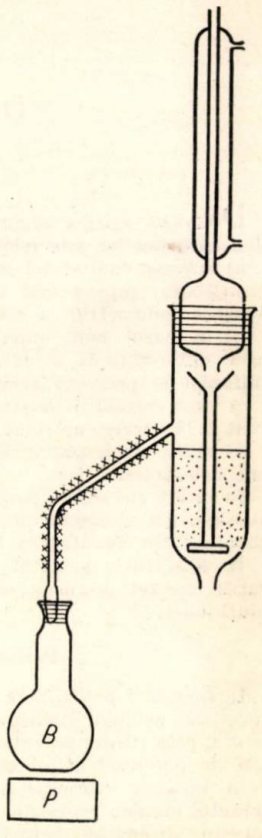


Fig. 3

B. *Soluţii diluate de acid, bogate în săruri şi acizi anorganici.* Se deosebesc următoarele cazuri:

a) soluţiile sînt bogate în săruri, care cristalizează masiv în balonul *B* după antrenarea apei;

b) soluţia conţine acizi anorganici în concentraţii care pot influenţa dozarea;

c) soluţia este diluată în acid metilen-bis-tioglicolic.

În toate aceste cazuri, este avantajos să se recurgă la extracţia acidului organic din soluţia apoasă, într-un extractor lichid-lichid (fig. 3). Pentru reducerea consumului de butanol, soluţia apoasă va ajunge la circa 1 cm sub tubul lateral. Dacă acest volum de soluţie conţine peste 1 g acid, se ia un volum corespunzător mai mic şi se diluează cu apă sau cu o soluţie salină. Se adaugă butanol pînă ce începe să curgă prin tubul lateral în balonul *B*, apoi se mai adaugă 30 ml butanol şi se încălzeşte balonul. Vaporii se condensează în refrigerent, butanolul picură în pîlnie şi iese sub formă de picături fine din barbotor. Dacă extractorul se umple cu inele Raschig de sticlă (circa 4 mm), dispersia solventului este mai bună. Urcîndu-se prin soluţie, picăturile extrag acidul, iar soluţia butanolică curge în balon. Durata extracţiei depinde de debitul de distilare al solventului, de coeficientul de repartiţie al acidului între soluţia apoasă şi solvent, cum şi de eficacitatea extractorului şi trebuie stabilită de la caz la caz. Cu extractorul folosit, extracţia acidului metilen-bis-tioglicolic este completă într-o oră. Apoi se

lasă să se răcească, se adaugă o picătură de acid sulfuric în balon, care se leagă la separatorul din fig. 1, procedînd în continuare ca la pct. 3.

Observaţii

1. Esterul butilic al acidului metilen-bis-tioglicolic este foarte puţin volatil, avînd punctul de fierbere peste 300°C. În cazul esterilor mai volatili, butanolul nu poate fi distilat fără pierderi de ester. În acest caz, neutralizarea şi titrarea trebuie făcute cu soluţii alcoolice de KOH.
2. Pentru legătura între piesele componente ale aparaturii, pot fi utilizate dopuri de cauciuc.

Concluzii

S-a elaborat o metodă pentru dozarea acidului metilen-bis-tioglicolic cristalin sau dizolvat, în prezenţa sărurilor şi a acizilor anorganici. Metoda constă în esterificarea acidului organic cu butanol şi în determinarea indicelui de saponificare al esterului format. Rezultatele deviază cu maximum ± 0,8% de la medie, iar prin titrare potenţiometrică, devierile sînt mai mici.

Metoda poate fi utilizată la dozarea acizilor organici nevolatili sau greu volatili şi uşor solubili în butanol.

Lucrarea a fost efectuată în anul 1954 la ICECHIM.

Bibliografie

1. Miss A. şi Ghimpu R., Revista de Farmacie, 6, 147, 1958.
2. Miss A., Conu I. şi Raianu J., Rev. de Farmacie, (*în curs de publicare*).
3. Miss A., Razidescu St., Heller S. şi Blum A., *Lucrare prezentată la sesiunea ştiinţifică Icechim, 25 aprilie 1958.*

CONTRIBUŢII LA DOZAREA ACETILENEI DIN CARBID

Dr. O. Frehden şi chim. M. Beclereanu

Întrucît metoda de dozare a acetilenei din carbid, prevăzută de STAS nr. 1—12—1954 este greoaie, necesitînd aparatură complicată, voluminoasă şi greu de manipulat, am căutat o nouă metodă de analiză, care să fie mai simplă, precisă şi rapidă.

Aparatul prevăzut în STAS este format dintr-un generator, în care se tratează carbidul cu apă, iar acetilena degajată este măsurată într-un gazometru.

Generatorul este un vas cilindric, cu o înălţime de circa 800 mm şi cu diametrul de 380 mm, iar gazometrul este un cilindru înalt de 700 mm şi cu diametrul de 360 mm, prevăzut cu un clopot, cu contragreutăţi.

Ambele vase sînt confecţionate din metal, aparatul fiind foarte greu de manipulat şi nepotrivit ca volum pentru un laborator de analize. Într-un cuvînt, metoda nu corespunde pentru analize rapide de fabricaţie.

O altă metodă încercată a fost aceea folosită la analiza tehnică a minereurilor, de A. M. Dimov.

Dimov dozează carbonul total, prin combustie într-un cuptor tubular şi determină pe cale gravimetrică bioxidul de carbon degajat. Concomitent, se determină şi carbonul liber dizolvînd carbid în apă şi apoi în HCl, iar reziduul de carbon liber, se filtrează pe azbest şi se cîntăreşte.

$$\% \; C_2H_2 = (C \text{ total} - C \text{ liber}) \; 1{,}08 \times 100.$$

Metoda aceasta este de lungă durată, circa 7—8 ore şi dă rezultate mai mari, deorece în carbonul total se dozează şi procentul de carbon rezultat din carbonatul de calciu din carbid.

Cuptorul tubular este un aparat cu care nu este dotat orice laborator, iar executarea combustiei cere mare precizie.

Principiul metodei propuse. În lucrarea de faţă, expunem o metodă chimică volumetrică, în care acetilena degajată din reacţia chimică dintre carbid şi apă

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

este captată într-o soluţie acetonică de $AgNO_3$, conform reacţiei:

$$C_2H_2 + 2AgNO_3 = AgC = CAg + 2HNO_3,$$

sau

$$C_2H_2 + 3AgNO_3 = (AgC = CAg)\; AgNO_3 + 2HNO_3$$

Acidul azotic rezultat se titrează cu o soluţie de NaOH *n*, în prezenţa indicatorului roşu de metil.

Aparatura necesară. Aparatul pentru determinarea acetilenei din carbid este compus din următoarele piese (fig. 1):

Un vas de sticlă *A* cu gît larg cu şlif, cu diametrul de 5 cm, de o capacitate de circa 200 ml. Gîtul vasului este strangulat prin patru suporturi în formă de colţi, pe care se sprijină o eprubetă de circa 3 cm *a*, un refrigerent în formă de pară, care se poate vedea în schiţa alăturată, care se fixează printr-un slif în gîtul prelungit al balonului *A*. Gîtul prelungit al vasului *A* este prevăzut cu un tub lateral, îndoit

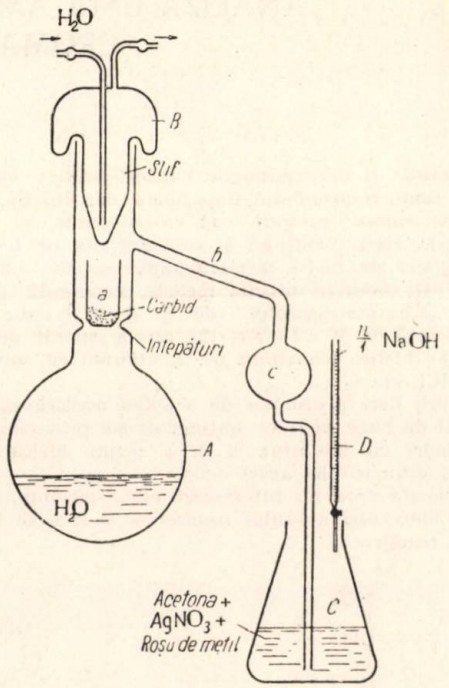


Fig. 1 Aparat pentru dozarea acetilenei din carbid:
A — vas de sticlă; *a* — eprubetă; *b* — tub îndoit; C—vas Erlenmeyer; *D* — biuretă; *e* — bulă de siguranţă.

la capăt şi prevăzut cu o bulă de siguranţă *e*, cu diametrul de 4—5 cm; îndoitura tubului *b* are o lungime de circa 20—25 cm, iar tubul lateral are o lungime de circa 20 cm. Aparatul este prevăzut şi cu un vas de laborator Erlenmeyer *C* cu gît larg, de 500 ml capacitate şi cu o biuretă de 50 ml *D*.

Reactivi necesari:

1) soluţie NaOH *n*;
2) soluţie HNO_3 *n*;
3) azotat de argint p. a.;
4) acetonă p. a.;
5) soluţie de roşu de metil (0,10% în alcool).

Modul de lucru

Se montează aparatul, ca în fig. 1, avînd grijă ca tubul îndoit *b* să intre în soluţia din vasul *C*. Volumul soluţiei care poate fi absorbit de bula de siguranţă *e* nu trebuie să depăşească capacitatea bulei, spre a nu sifona în vasul *A*.

În vasul *C* se pregăteşte o soluţie dizolvînd 10 g $AgNO_3$ (cantitate necesară pentru circa 2 g de carbid) în circa 100 ml apă şi se adaugă 10 ml acetonă şi 2—3 picături de roşu de metil. Dacă soluţia de $AgNO_3$ sau acetona sînt alcaline sau acide, se neutralizează în prealabil cu NaOH *n* sau $HNO_3 n$, în prezenţa indicatorului roşu de metil. Se încarcă biureta cu NaOH *n* şi cînd aparatul este în stare de funcţiune, se cîntăresc circa 2 g carbid, în eprubeta *A*, în care am pus iniţial circa 100 ml apă. Vasul *A* se încălzeşte cu ajutorul unui bec cu gaz. Vaporii de apă care se degajă, se condensează pe ciocul refrigerentului şi picăturile de apă se scurg în eprubeta *a*, peste carbid. Acetilena începe să se degaje şi ajunge, prin tubul îndoit *b*, în vasul cu soluţie acetonică de $AgNO_3$.

Din reacţia acetilenei cu $AgNO_3$, rezultă HNO_3, care colorează soluţia în roşu.

Se începe titrarea cu NaOH, pe măsură ce apare HNO_3 în soluţie. În soluţia de $AgNO_3$ s-a adăugat acetonă, spre a dizolva acetilena şi a evita eventualele pierderi. După circa 10—15 min., cînd degajarea de acetilenă scade în intensitate, se opreşte răcirea refrigerentului şi se continuă încălzirea vasului *A*, spre a goni cu un curent de abur, urmele de acetilenă din aparat. Reacţia se consideră terminată în momentul cînd soluţia cu indicator nu mai virează în roşu, adică rămîne galbenă (alcalină) la adăugarea unei picături de NaOH.

Calculul este următorul:

$$x \text{ Acetilenă} = \frac{n \times f \times 0{,}013 \times 0{,}923 \times 1\,000}{g}$$

x este cantitatea de acetilenă, în l/kg.
n — numărul de ml de NaOH n, întrebuinţaţi la titrarea HNO_3;
f — factorul de corecţie al soluţiei de NaOH;
0,923 — factorul de transformare a 1 kg în 1 l acetilenă (26 kg acetilenă = 24 l acetilenă);
(1 cm^3 NaOH n = 0,013 g acetilenă);
g — greutatea carbidului luat în lucru, în g.

Concluzii

Metoda este bazată pe relaţii chimice, stoechiometrice bine definite, care dau precizie.

Aparatura creată şi sistemul de lucru ales nu permit pierderi sau alte erori.

Metoda fiind simplă din punct de vedere operativ, poate fi uşor executată.

Rapiditatea metodei permite un control permanent şi eficace al fazelor de fabricaţie, de exemplu: la generatorii de acetilenă (pentru răşini polivinilice).

Sfîrşitul reacţiei este stabilit exact, prin titrare.

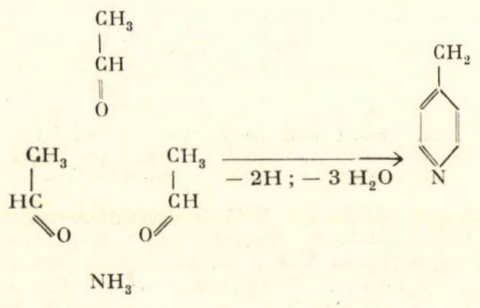
ANALIZA UNUI AMESTEC DE BAZE PIRIDICE PRIN CROMATOGRAFIE PE HÎRTIE

J. Brandsch

Separarea şi determinarea bazelor piridice constituie, de mult timp, o problemă importantă, dar dificilă. În literatură, se cunosc metode ca: cromatografia pe coloană, oxidarea la acizi piridinici şi cromatografia pe hîrtie, sau cromatografia pe hîrtie a clorhidraţilor bazelor piridice cu butanol [1]. Această ultimă metodă, cunoscută nouă din lucrarea „Chromatography" de E. şi M. Lederer, a fost elaborată de Walker [2], care a separat unele baze piridice pe hîrtie Whatman nr. 1, utilizînd ca solvent butanol (HCl 2).

Se punea deci problema de a aplica această metodă la amestecul de baze piridice obţinut de noi prin condensarea acetaldehidei cu amoniac şi de a adapta hîrtia de filtru calitativă ordinară la acest scop.

Componenta care ne interesează este γ-picolina, necesară obţinerii hidrazidei acidului izonicotinic şi care se formează conform reacţiei:



Alături de γ-picolină, se formează α-picolină şi, eventual omologi ai acestora.

Analiza prin cromatografie pe hîrtie a arătat că amestecul de reacţie este format din patru baze piridice, dintre care două sînt α- şi γ-picolină. Identificarea celorlalte două componente constituie faza a doua a acestei lucrări.

Metoda de lucru folosită

a) *Pregătirea hîrtiei.* Se taie din hîrtie de filtru calitativă, fîşii de hîrtie de 3 cm lăţime şi 45—50 cm lungime, se spală de sus pînă jos cu o soluţie de HCl 0,2 *n* într-un dulăpior de lemn, în care se aşază la partea superioară un pahar Berzelius cu lichidul de spălare şi apoi fîşiile de hîrtie.

După spălare cu acid, hîrtia se usucă şi se îmbibă cu acid formic.

b) *Pregătirea soluţiei de analizat.* În decursul experienţelor, am constatat că rezultatele cele mai bune se obţin cu o soluţie de 2% (în volume) pentru fiecare bază în HCl 2 *n*.

c) *Aplicarea probei.* Pe fîşia de hîrtie, linia de plecare se marchează cu creion obişnuit (nu chimic) la circa 6 cm de la unul din capete. Apoi se aplică proba, cu ajutorul unei capilare sau a unei micropipete, astfel încît să se formeze o pată circulară cu un diametru de 1 cm. Se aşteaptă ca pata să se usuce.

d) *Pregătirea solventului.* Într-o pîlnie de separare se scutură un amestec format din HCl 2*n* şi butanol. Faza organică se utilizează la cromatografie.

e) *Efectuarea cromatografiei.* Pentru cromatografie, am folosit un dulăpior de lemn de 30 × 60 × 10, parafinat în interior, cu un geam de sticlă mobil în faţă. Atmosfera din interiorul dulapului se saturează, timp de 24 de ore, cu vaporii solventului utilizat.

În partea superioară, se găseşte o placă de placaj, care poartă cuva de lichid şi o baghetă de sticlă, care susţine hîrtia asigurînd totodată scurgerea uniformă a solventului.

Diferenţa valorilor R_F ale celor două picoline fiind mică, am utilizat tehnica descendentă, care permite a se lucra cu fîşii de hîrtie mai lungi, asigurînd astfel o separare netă a substanţelor.

Hîrtia de filtru cu proba de analizat se aşază în dulapul de cromatografiere, cu capătul cu substanţă în solvent şi se lasă să atîrne liber în jos. Apoi se închide cutia.

Solventul se scurge prin porii hîrtiei, ajungînd în 16—20 de ore (după lungimea hîrtiei) la capătul de jos. Hîrtia se

scoate apoi şi se înseamnă cu creionul frontul solventului, după care butanolul se lasă să se evapore.

f) *Developarea cromatogramei.* Petele corespunzătoare picolinelor fiind invizibile, trebuie developate (în sensul fotografic). Aceasta se face prin stropire cu o soluţie 0,1 *n* de iod în iodură de potasiu. Majoritatea substanţelor organice dau cu iodul coloraţii brune. Astfel, şi picolinele apar pe un fond brun ca pete ruginii.

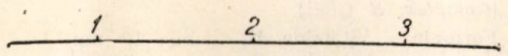
Rezultate

Nr.	Substanţe	R_F
1	γ-picolină	0,35
2	α-picolină	0,46
3	*x*-piridină	0,70
4	*y*-piridină	0,81

Amestecul de analizat constă în patru baze piridice, cu următoarele valori R_F. Ele apar ca pete aproape circulare, net separate. Două dintre ele corespund α- şi γ-picolinei. Aceasta s-a dovedit în modul următor:

Pe o fişie de hîrtie de opt cm lăţime, s-au aplicat în trei puncte, distanţate între ele cu 2,5 cm, trei soluţii diferite, şi anume:

Fig. 1



1) α-picolină p.a. 2%, în HCl 2 *n*;

2) fracţiunea de distilare 135 — 145°C din amestecul de baze obţinut prin sinteză;

3) γ-picolină p.a. 2% în HCl 2 *n*.

Prin cromatografiere şi developare, s-a constatat că α-picolina din amestec a migrat la aceeaşi distanţă ca cea impură, găsindu-se două pete cu un R_F identic. Acelaşi lucru s-a constatat şi în cazul γ-picolinei.

Celelalte două baze urmează a fi identificate.

Identificarea substanţelor necunoscute

Metoda folosită este cea a cromatografiei „în dungi". Soluţia de analizat nu se aplică sub forma unei pete circulare, ci ca o dungă pe toată lăţimea hîrtiei. După cromatografiere, se decupează o fişie de 0,5 cm, de la una din marginile hîrtiei pe care s-a lucrat şi se developează cu soluţie de iod.

În felul acesta se găseşte locul în care se află dungile corespunzătoare celor două substanţe de identificat. Acestea, la rîndul lor, se decupează din hîrtia nedevelopată, iar substanţa se eluează cu apă distilată şi se identifică printr-una dintre metodele clasice (exemplu: formarea picratului).

Evaluarea cantitativă

Se poate face după mărimea petei corespunzătoare unei substanţe, sau prin eluare şi determinare cantitativă cu ajutorul unei micrometode adecvate.

Lucrările în acest sens sînt încă în curs.

Bibliografie

1. Lederer E. şi Lederer M., *Chromatography.*
2. Schröder K. H. *Chem. Ztg., 81,* 558.
3. Asmus E. şi Kurandt H.F., *Himia i technologia* nr. 12, 1956, p. 14—24 (după *Z. anal. Chem.* 149, p. 3—15, 1956).
4. Lederer E. şi Lederer M., Lucrarea citată, p. 141 (*W. S. Walker, Australian J. Sci., 13,* 26, 1950).

DOZAREA FLUOROMETRICĂ A VITAMINEI B_2 DIN PREPARATELE INDIGENE, ÎN PREZENŢA CELORLALTE VITAMINE

Mia Bercovici

VITAMINA B_2 se găseşte, de obicei, în preparatele medicamentoase în amestec cu alte vitamine; de aceea, cercetătorii analişti au fost preocupaţi de găsirea unei metode adecvate, spre a le determina [1, 2, 3].

Unii autori [3] furnizează date în legătură cu determinarea vitaminei B_1 şi a vitaminei B_2 în amestecuri, şi anume:

Vitamina B_1 este oxidată, în condiţiile de lucru date de Jansen (prin tratare cu fericianură alcalină la tiocrom, compus, care la iradiere cu lumină ultravioletă, emite o fluorescenţă caracteristică albastră.

Pe de altă parte, vitamina B_2 emite o fluorescenţă galbenă-verde în soluţii neutre sau slab acide (de preferinţă tamponate la pH = 7), prin iradiere cu lumină ultravioletă. Pentru fiecare vitamină există o proporţionalitate aproximativ liniară între intensitatea fluorescenţei şi cantitatea de vitamină, care poate fi determinată cu o precizie de 5%. Acest procedeu alternativ se bazează pe faptul că fluorescenţa tiocromului este inactivată în mediu acid sau neutru, iar cea a riboflavinei în mediu puternic alcalin.

Rezultă — deci — că, prin variaţia pH-ului, aceste două vitamine se pot determina una în prezenţa celeilalte.

Scopul acestei lucrări este acela de a indica o metodă fluorometrică de dozare a vitaminei B_2 în amestecuri cu celelalte vitamine, în special în prezenţa vitaminei B_1.

Partea experimentală

Principiul metodei se bazează pe proprietatea vitaminei B_2 de a emite în lumină ultravioletă o fluorescenţă galbenă-verde în mediu neutru sau slab acid, fluorescenţă proporţională cu cantitatea de vitamină prezentă în produsul de analizat.

Reactivi necesari şi aparatură:

— soluţie de acid acetic 0,02 *n*;

— soluţie tampon de pH = 7;

— fluorofotometru tip Pulfrich.

Stabilirea curbei etalon de fluorescenţă. Riboflavina se ţine două ore la 105°C, iar apoi se cîntăreşc — la balanţa de precizie — 0,02 g care se aduc cantitativ la balon cotat de 100 ml cu o soluţie de acid acetic 0,02 *n*. Se ţine pe baia de apă în fierbere, pînă la completa dizolvare — agitîndu-se pentru omogenizare. 10 ml din această soluţie se aduc în alt balon cotat de 100 ml, se adaugă 3 ml soluţie tampon şi se completează la semn cu apă distilată; apoi, se agită din nou. Soluţia, astfel obţinută, are un pH = 7 şi conţine 20 μ g/cm³.

Din această soluţie, se pipetează succesiv 1, 2, 3, 4 ml în eprubete gradate de 5 ml, prevăzute cu dop şi se completează cu apă distilată la un volum total de 5ml. Se agită

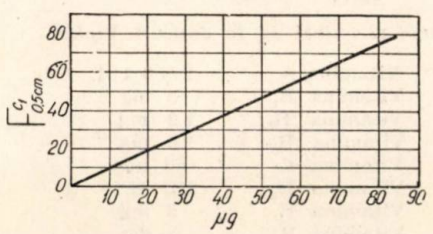


Fig. 1 Curba etalon de fluorescenţă a vitaminei B_2.

bine pentru omogenizare şi se citeşte intensitatea fluorescenţei la fluorofotometrul Pulfrich, folosind cuva de 0,5 cm faţă de martorul C (verde) şi filtrul 1, la temperatura de 22°C (menţinută riguros constantă cu un ultratermostat Höppler). Cu intensităţile de fluorescenţă citite, se construieşte curba etalon prezentată în fig. 1.

Pentru a stabili precizia metodei, ne-am folosit de soluția etalon de riboflavină, urmînd aceeași tehnică de lucru. Rezultatele obținute sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	μg Vitamina B_2 luate în lucru	μg Vitamina B_2 găsite	Datele calculului statistic matematic
1	60	59,75	$n = 5$
2	60	60,05	$M = 59{,}11$; S = 0,81
3	60	59,00	$\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}78$
4	60	58,00	$\varepsilon = \pm 1\mu g$
5	60	58,75	$\varepsilon\% = 1{,}7$

Determinarea vitaminei B_2 în drajeuri de polivitamine.

Formula:		
	Vitamina A	1 250 U.I.
	Vitamina B_1	0,5 mg
	Vitamina B_2	0,5 mg
	Vitamina C	10 mg
	Vitamina D_2	250 U.I.
	Vitamina PP	3 mg

pe drajeu

Tehnica de lucru. Se stabilește greutatea medie pe drajeu cîntărind 20 de drajeuri, iar cantitatea corespunzătoare unui drajeu, în prealabil mojarată, se aduce cantitativ într-un balon cotat de 50 ml împreună cu 10 ml acid acetic 0,02 *n*; se adaugă 3 ml soluție tampon și se aduce la semn cu apă distilată, apoi se agită. Se filtrează printr-o hîrtie de filtru uscată, într-un Erlenmeyer uscat, iar din această soluție se pipetează 2—3 ml în eprubete gradate de 5 ml, cu dop, apoi se completează cu apă distilată la volum total de 5 ml, se agită și se citește la fluorofotometru în cuva de 0,5 cm, la martorul C, filtrul 1. Intensitatea fluorescenței citită se raportează la curba etalon stabilită pe substanță pură. Pentru o probă de analizat se fac cel puțin trei diluții, pentru a avea rezultate comparative; se deduce apoi, prin calcul, conținutul pe drajeu.

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

Nr. crt.	Conținut vitamina B_2 mg/drajeu	Datele calculului statistic matematic
1	0,525	$n = 10$
2	0,522	$M = 0{,}546$
3	0,524	$S = 0{,}02$
4	0,534	$\alpha = 0{,}95$
5	0,562	$t_\alpha = 2{,}26$
6	0,563	$\varepsilon = \pm 0{,}014$
7	0,526	$\varepsilon\% = \pm 2{,}6$
8	0,559	
9	0,576	
10	0,575	

Determinarea vitaminei B_2 în drajeuri Viplex.

Formula:		
	Vitamina A	2 000 U.I.
	Vitamina B_1	3 mg
	Vitamina B_2	1,2 mg
	Vitamina B_6	1,6 mg
	Vitamina C	50 mg
	Vitamina D_2	250 U.I.
	Vitamina E	3 mg
	Vitamina P	5 mg
	Vitamina PP	3 mg
	Fitină	50 mg
	Lecitină	15 mg
	Fier sulfuric	30 mg

pe drajeu

Tehnica de lucru. În condiții identice de lucru cu tehnica de la polivitamine, substanța mojarată se aduce cantitativ într-un balon cotat de 100 ml, cu 10 ml soluție de acid acetic 0,02 *n*; se adaugă 3 ml soluție tampon și se completează la semn cu apă distilată. Se agită, se filtrează într-un Erlenmeyer uscat printr-o hîrtie de filtru uscată și se continuă, așa cum s-a arătat la polivitamine.

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 3.

Tabela 3

Nr. crt.	Conținut vitamină B_2 mg/drajeu	Datele calculului statistic matematic
1	1,12	$n = 10$
2	1,08	$M = 1{,}065$
3	1,08	$S = 0{,}02$
4	0,962	$\alpha = 0{,}95$
5	1,012	$t_\alpha = 2{,}26$
6	0,965	$\varepsilon = \pm 0{,}014$
7	1,08	$\varepsilon\% = \pm 1{,}34$
8	1,1	
9	1,13	
10	1,12	

(*Complex B (fiole)*

Formula:		
	Vitamina B_1	10 mg
	Vitamina B_2	2 mg
	Vitamina B_6	6 mg
	Nicotinamidă	100 mg
	Antipirină	120 mg
	Uretan	20 mg
	Apă ad	2 cm^3

Tehnica de lucru. Într-un balon cotat de 50 ml, se pipetează 1 ml din fiolă, se adaugă 10 ml soluție de acid acetic 0,02 *n*, 3 ml soluție tampon și se completează cu apă distilată la semn; se agită pentru omogenizare. Din această soluție, se iau în lucru 2,5—3 ml, urmînd tehnica de lucru indicată la polivitamine.

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 4.

Tabela 4

Nr. crt.	Conținutul în Vitamină B_2 mg/fiolă	Datele calculului statistic matematic
1	2,15	$n = 10$
2	2,15	$M = 2{,}1$
3	2,2	$S = 0{,}08$
4	2,16	$\alpha = 0{,}95$
5	2,16	$t_\alpha = 2{,}26$
6	2,15	$\varepsilon = \pm 0{,}057$
7	1,93	$\varepsilon\% = \pm 2{,}7$
8	2,10	
9	2,0	
10	2,03	

Discuții: Unele dintre metodele indicate de către literatură efectuează dozarea direct în soluție de acid acetic 0,02 *n*, deci în mediu mai acid decît indicația „slab acid"; la verificare, soluția de acid acetic 0,02 *n* are, ca atare *p*H-ul = 3,5. Luînd în considerare că la această aciditate se mai adaugă și cea a vitaminei C din preparatele dozate, am preferat să adoptăm tamponarea uniformă la *p*H = 7. Pentru o perfectă concordanță, am adus la același *p*H (7) și soluția etalon de vitamină B_2 pentru construirea curbei, în așa fel, ca, orice produs în care se efectuează dozarea, *p*H-ul să fie identic.

Din rezultatele obținute la dozarea fiecărui produs, după cum reiese din tabelele 2, 3 și 4, precizia metodei de 2,7% este bună, metoda fiind comodă și rapidă.

Celelalte substanțe și vitamine, care intră în componența fiecărui produs, nu interferă (proba este negativă la reducere cu hidrosulfit de sodiu).

Soluția de analizat, obținută din indiferent care produs, nu trebuie păstrată în condiții speciale (ferită de lumină), întrucît este destul de stabilă (în timp de 24 de ore, intensitatea fluorescenței a scăzut foarte puțin).

Concluzii

1. S-a adaptat metoda de dozare fluorometrică condițiilor de lucru unui fluorometru tip Pulfrich.

2. Metoda fluorometrică de dozare s-a aplicat la determinarea vitaminei B_2 din produsele: Polivitamine (drajeuri), Viplex (drajeuri), Complex B (fiole), completînd metodologia de control.

3. Metoda este accesibilă și laboratoarelor regionale sau fabricilor de medicamente, fiind însă în funcție de existența unui fluorometru.

Gf. 701/59
LEFORDITVA

Bibliografie

1. Lebeau P., Janot M. M., *Traité de Pharmacie chimique*, tome III, ed. 1955—56, p. 2074—2083.
2. Ohnesarge W.E., Rogers L.B., *Analytical Chemistry*, 28, 1956, p. 1017—1021.
3. * * * *Farmacopeea internațională*, 1951, vol. II, p. 77—78.

Institutul de Cercetări Farmaceutice și Controlul Medicamentelor
Secția de cercetări farmaceutice și controlul medicamentelor

DOZAREA MORFINEI DIN CAPETELE DE MAC ȘI FAZELE INTERMEDIARE IN CURSUL PROCESULUI DE EXTRACȚIE APLICAT LA FABRICA „TANINUL MARAMUREȘULUI,'

N. Popovici, R. Simionovici, M. Sterescu și C. Țitei, S. Arizan, N. Keim, M. Popa și V. Tamaș

Deși de dată relativ recentă, extragerea morfinei și a celorlalți alcaloizi din capetele de mac se practică pe o scară destul de întinsă, în special în țările unde cultura macului este posibilă, însă recoltarea opiului neeconomică. Pentru urmărirea procesului tehnologic și a randamentelor de extracție, literatura mai veche nu indică decît date sporadice și, de cele mai multe ori, nereproductibile sau utilizabile numai în condiții determinate.

Deși morfina a fost izolată de Sertürner în 1816 [1] din opiu și de atunci s-au publicat sute de lucrări, nu se cunoaște încă o metodă universal recunoscută pentru dozarea alcaloidului principal.

Problema dozării morfinei din capetele de mac începe să devină obiect de studiu sistematic și de publicații, abia după 1930, cînd, în urma lucrărilor lui Kabay [2], apar diferite publicații, de multe ori cu rezultate contradictorii. Pe lîngă metodele clasice, bazate pe procedee gravimetrice, volumetrice și colorimetrice, de mult cunoscute, se propun de către diverși autori procedee fotometrice, polarografice, cromatografice pe hîrtie, etc.

Deoarece producția s-a început la fabrica „Taninul Maramureșului" încă din anul 1956, randamentele ei fiind însă mereu discutabile din cauza nepotrivirii dintre diferitele metode analitice utilizate — ceea ce în producția unui alcaloid cu acțiune stupefiantă poate avea urmări neplăcute — în afara aspectului ei din punct de vedere pur economic, ne-am propus să studiem problema și să găsim o metodă care să dea indicații concludente asupra randamentelor reale, permițînd — totodată — urmărirea fabricației pe faze.

Încercînd să adaptăm metodele clasice aplicate la opiu [3, 4] am efectuat dozarea morfinei din capul de mac, după extragerea cu soluție hidro-alcoolică amoniacală, prin următoarele două variante:

A. Extragerea morfinei din soluția neutralizată la *p*H = 7, cu solvenți organici, după o prealabilă separare a alcaloizilor secundari. Morfina extrasă se titrează acidimetric [5].

B. Separarea morfinei prin trecere în sare de calciu: după purificare și precipitare cu amoniac în stare născîndă, morfina se extrage și se titrează acidimetric [3].

Aceste metode ne-au dat rezultate comparabile, dar nu reproductibile, datorită dificultăților operatorii (stabilirea exactă a *p*H-ului la anumite faze, aprecierea virajului la titrare etc.).

Am considerat, de asemenea, că titrarea finală nu este specifică, deoarece prezența altor substanțe cu caracter bazic, ar putea erona rezultatele.

Neconcordanța dintre rezultate a ieșit în evidență mai ales la lichidele extractive, prima fază din procesul de fabricație, unde s-au observat în conținutul de morfină, variații prea mari, raportate la materia primă.

Dată fiind incertitudinea pe care ne-au dat-o metodele încercate, am fost nevoiți să căutăm o metodă de bază, care să permită stabilirea unui punct de plecare pentru cercetările ulterioare.

Considerînd că cea mai indicată ar fi o metodă gravimetrică de dozare, care să izoleze și să cîntărească morfina extrasă, am experimentat și cîteva metode de acest gen.

Deoarece cantitatea de cap de mac prelucrată trebuia să fie mult mai mare (circa 200 g), sistemul de extracție hidroalcoolică nu ne-a mai dat rezultate satisfăcătoare din cauza balastului extras. Ne-am propus, deci, să experimentăm metode de extracție cu solvenți organici și ne-am oprit la metode care se bazează pe extracția morfinei din capetele de mac alcalinizate cu clorură de metilen. Reziduul obținut, după îndepărtarea solventului, se purifică și se cîntărește [6].

Deoarece metoda este laborioasă, am verificat eventualele cauze de erori și am controlat extracția totală a morfinei din capetele de mac.

Aplicînd metode gravimetrice și la fazele intermediare, a fost necesar să stabilim condițiile de dozare în produsele semifluide și lichide, cu concentrația de morfină variind între 0,6 și 2%.

S-a stabilit metode de dozare pentru extractul moale și pentru soluția înainte de precipitarea morfinei.

Urmărind desfășurarea procesului de extracție, am constatat o concordanță satisfăcătoare între fazele principale: cap de mac, extract moale, soluție înainte de precipitarea morfinei și produsul finit (morfina brută). Rezultatele se pot vedea în tabela 1.

Tabela 1

CANTITATEA DE MORFINĂ, DOZATĂ GRAVIMETRIC, DIN CAP DE MAC ȘI FAZELE INTERMEDIARE, EXPRIMATĂ ÎN GRAME DE MORFINĂ BAZĂ

Nr. crt.	Cap de mac		Extract moale			Soluție înainte de pp. morfinei	Produs finit (morfina brută)
	Cantit. de cap de mac luată în lucru	Morfina dozată	Cantitatea obținută din 1 000 g cap de mac	Conținut %	Total morfină	Total morfină	Total morfină
1	1 000	2,4	370	0,6	2,20	2,1	1,9
2	1 000	2,5	313	0,75	2,30	2,2	2,0
3	1 000	2,8	285	0,88	2,50	2,4	2,3
4	1 000	2,2	334	0,60	2,00	1,9	1,7
5	1 000	3,1	313	0,89	2,80	2,7	2,6

Metoda gravimetrică ne-a dat deplină satisfacție, însă este mult prea complicată pentru a fi aplicată în serie sau în procesul de producție. De aceea, a trebuit să căutăm o metodă mai simplă, care să ne conducă însă la rezultate comparabile cu cele obținute pe cale gravimetrică.

Am experimentat metode fotometrice, polarografice şi cromatografice pe hîrtie. La fiecare dintre aceste metode, există diferite variante, dintre care multe au şi fost luate în considerare în experienţele noastre.

Literatura recomandă pentru dozarea morfinei din capete de mac, numeroase metode fotometrice, care se bazează pe însuşirea morfinei de a reacţiona cu acidul azotos [7] sau de a da cu cationii metalelor grele, complecşi coloraţi, datorită prezenţei funcţiei fenolice din moleculă.

Dintre metodele fotometrice, noi am experimentat :

1) metoda „Moorhoff" [8], care se bazează pe formarea unui complex colorat, la tratarea morfinei cu clorură ferică ;

2) metoda „Pride şi Stern" [9], al cărei principiu este formarea unui complex colorat la tratarea morfinei cu săruri de nichel ;

3) metoda „Pfeiffer" [10], care se bazează pe cunoscuta reacţie de culoare a nitrozo-morfinei, după extragerea morfinei din capetele de mac şi după purificarea lichidului extractiv.

În tabela 2, se indică comparativ, rezultatele obţinute prin cele trei metode citate.

Tabela 2

DOZAREA FOTOMETRICĂ A MORFINEI DIN CAPETE DE MAC, COMPARATIV CU METODA GRAVIMETRICĂ. (REZULTATELE SÎNT EXPRIMATE ÎN GRAME MORFINĂ BAZĂ LA 100 g CAPETE DE MAC).

Felul probei	Metoda Moorhoff	Metoda Pride şi Stern	Metoda Pfeiffer	Gravimetric
Proba 1	0,35	0,29	0,30	0,24
Proba 2	0,40	0,345	0,36	0,25
Proba 3	0,41	0,34	0,37	0,29
Proba 4	0,415	0,36	0,32	0,22
Proba 5	0,44	0,45	0,48	0,31

În urma dozărilor efectuate, am constatat că metoda Pfeiffer este cea mai rapidă, dînd — totodată — rezultate reproductibile.

Pentru aceste considerente, am socotit că, pentru dozarea morfinei din fazele intermediare, este cazul să încercăm adaptarea metodei Pfeiffer, care în literatură este indicată numai pentru dozarea morfinei din capete de mac.

Deoarece în fazele intermediare (extracte, ape mame, ape mame după recristalizare şi soluţii înainte de precipitarea morfinei) cantitatea de morfină variază în limite foarte mari (0,03—2%), iar *p*H-urile soluţiilor diferă de la fază la fază, a fost necesar un studiu sistematic pentru stabilirea condiţiilor de lucru. Folosind această tehnică, am obţinut rezultatele prezentate în tabela 3.

Tabela 3

DOZAREA FOTOMETRICĂ A MORFINEI. FAZELE INTERMEDIARE. (REZULTATELE SÎNT EXPRIMATE ÎN GRAME MORFINĂ BAZĂ LA 100 g PRODUS)

Felul probei	Extract moale	Soluţii înainte de pp. morfinei	Ape mame	Ape mame după recristalizare
Proba 1	0,65	2,01	0,15	0,03
Proba 2	0,70	2,10	0,14	0,03
Proba 3	0,88	2,30	0,155	0,03
Proba 4	0,65	2,15	0,145	0,03
Proba 5	0,90	2,60	0,15	0,03

Aceste rezultate, cu excepţia apelor mame şi a apelor mame după recristalizare, au fost controlate şi confirmate pe cale gravimetrică (tabela 1).

Metoda polarografică a fost aplicată pentru prima oară la dozarea morfinei din capete de mac în anul 1948 [11], şi se bazează pe treptele de electroreducere a nitrozomorfinei. Acela care a introdus metoda polarografică ca o metodă curentă pentru dozarea morfinei din capete de mac a fost J. Holubek [12]. Metoda este foarte expeditivă, dar este încă discutată în ce priveşte exactitatea rezultatelor [13].

Noi am aplicat metoda Holubek la dozarea morfinei din cîteva probe de cap de mac. Rezultatele obţinute sînt arătate în tabela 4.

Tabela 4

DOZAREA POLAROGRAFICĂ A MORFNEI DIN CAPETE DE MAC COMPARATIV CU METODA GRAVIMETRICĂ ŞI CU METODA FOTOMETRICĂ. (REZULTATELE SÎNT EXPRIMATE ÎN GRAME DE MORFINĂ BAZĂ LA 100 g CAP DE MAC).

Felul probei	Polarografic	Gravimetric	Fotometric
Proba 1	0,46	0,24	0,30
Proba 2	0,42	0,25	0,36
Proba 3	0,47	0,28	0,37
Proba 4	0,41	0,22	0,32
Proba 5	0,52	0,31	0,48

După cum se vede din tabela 4, valorile obţinute prin metoda polarografică depăşesc cu mult valorile obţinute pe cale gravimetrică. Faptul că rezultatele metodei fotometrice, în cazul fazelor intermediare, au fost comparabile cu cele gravimetrice ne-a determinat să încercăm aplicarea metodei polarografice şi la dozarea morfinei din fazele intermediare, deoarece în ambele cazuri dozările se fac asupra morfinei nitrozate.

Aplicarea metodei polarografice la dozarea morfinei din fazele intermediare ne-a obligat la un studiu sistematic pentru stabilirea condiţiilor de lucru la fiecare fază, aşa cum am făcut şi în cazul metodei fotometrice. Rezultatele obţinute prin metoda polarografică sînt menţionate în tabela 5.

Tabela 5

DOZAREA POLAROGRAFICĂ A MORFINEI. FAZELE INTERMEDIARE. (REZULTATELE SÎNT EXPRIMATE ÎN GRAME MORFINĂ LA 100 g PRODUS)

Felul probei	Extract moale	Soluţia înainte de precipitarea morfinei
Proba 1	0,67	2,05
Proba 2	0,73	2,15
Proba 3	0,85	2,45
Proba 4	0,66	2,10
Proba 5	0,88	2,70

Rezultatele au fost controlate şi confirmate şi pe cale gravimetrică (tabela 1).

Tabela 6

REZULTATELE COMPARATIVE ALE DOZĂRILOR DE MORFINĂ DIN CAPETE DE MAC, EXTRACTE ŞI PRODUS FINIT (MORFINĂ BRUTĂ), OBTINUTE PRIN DIFERITE METODE. REZULTATELE SÎNT CALCULATE PENTRU CANTITATEA DE EXTRACT MOALE, RESPECTIV DE MORFINĂ BRUTĂ, OBTINUTE DIN PRELUCRAREA A 1 000 g CAP DE MAC ŞI SÎNT EXPRIMATE ÎN GRAME DE MORFINĂ BAZĂ.

Metoda aplicată		Gravimetric	Fotometric	Polarografic	Cromatografic
Cap de mac :	proba 1	2,40	3,00	4,60	2,40
	proba 2	2,50	3,60	4,20	2,50
	proba 3	2,80	3,70	4,70	2,80
	proba 4	2,20	3,20	4,10	2,20
	proba 5	3,10	4,80	5,20	3,10
Extract :	proba 1	2,20	2,40	2,40	—
	proba 2	2,30	2,20	2,30	—
	proba 3	2,50	2,50	2,40	—
	proba 4	2,00	2,10	2,10	—
	proba 5	2,80	2,80	2,80	—
Produs finit :	proba 1	1,90	1,95	1,98	—
	proba 2	2,30	2,25	2,35	—
	proba 3	2,30	2,40	2,35	—
	proba 4	1,70	1,80	1,75	—
	proba 5	2,60	2,50	2,55	—

Cromatografia pe hîrtie a început să fie folosită încă din anul 1951, pentru studiul compoziției alcaloidice a diferitelor varietăți de opiu [14]. În anii ce au urmat, metoda a început să fie aplicată și la studiul compoziției alcaloidice a capetelor de mac.

Tehnica experimentată de noi reprezintă o adaptare a metodelor generale pentru identificarea și dozarea alcaloizilor prin cromatografie pe hîrtie [15]. Cromatogramele s-au efectuat pe hîrtie Whatman nr. 1, tamponată la pH = 5,5, folosind ca lichid de irigare alcool butilic saturat cu apă. Morfina s-a spotulat pe linie de strat sub formă de clorhidrat, după o purificare prealabilă a lichidelor extractive, pentru îndepărtarea alcaloizilor secundari.

Metoda cromatografică pe hîrtie, deși foarte simplă ca tehnică de lucru, este totuși o metodă de lungă durată, ceea ce o face să nu fie recomandabilă pentru controlul producției. Noi am folosit-o pentru controlul rezultatelor gravimetrice, numai în cazul capetelor de mac, dată fiind marea ei specificitate.

În tabela 6, sînt trecute rezultatele comparative obținute de noi pe probe diferite de capete de mac, extracte și produs finit (morfina brută), prin metodele: gravimetrică, fotometrică, polarografică și cromatografică pe hîrtie. Subliniem faptul că, pentru dozarea produsului finit, s-a folosit metoda gravimetrică numai în vederea verificării concordanței rezultatelor la diferite faze.

Concluzii

1. S-au studiat metodele de dozare a morfinei din capetele de mac și fazele intermediare în cursul procesului de fabricație aplicat la fabrica „Taninul Maramureșului".

2. Pentru capetele de mac s-a folosit o metodă gravimetrică, care s-a aplicat și la dozarea morfinei din fazele intermediare.

3. Metoda fotometrică aplicată în cazul capetelor de mac a dat rezultate mai mari decît rezultatele gravimetrice; metoda a putut fi adaptată și aplicată la fazele intermediare, cu rezultate comparabile cu cele gravimetrice.

4. S-au stabilit condițiile de lucru pentru aplicarea metodei polarografice la dozarea morfinei din fazele intermediare; rezultatele sînt comparabile cu cele gravimetrice.

5. Metoda cromatografică pe hîrtie a confirmat, în cazul capului de mac, rezultatele gravimetrice.

6. Din valorile tabelei 6, ar rezulta că deosebirile mari dintre diferitele metode folosite pentru dozarea morfinei din capul de mac se datoresc unui factor, care dispare în fazele următoare. Studiul acestui aspect al problemei va face obiectul unor cercetări viitoare.

7. În urma studiului făcut, se recomandă ca, în procesul de extracție a morfinei aplicat la fabrica „Taninul Maramureșului", să se folosească pentru dozarea morfinei din capete de mac, metoda gravimetrică, iar pentru dozarea morfinei din fazele intermediare, metoda fotometrică sau polarografică.

Bibliografie

1. Tilloy, *J. de Pharm.*, 13, 316, 1827.
2. Kabay V., *Ber. Ungar. Pharm. Ges*, 6, 260, 1930; 12, 387, 1956.
3. Portes și Lauglois, *J. Phar. Chim.*, 5, 4, 560, 1881.
4. Van Itallie, *Pharm. Z.* 75, 667, 1934.
5. * * *, *Metodă recomandată de un proces tehnologic din R.P.U.*
6. Merck's E., *Jahresbericht*, 54, 33, 1940.
7. Rădulescu D., *Bull. Chim. Farm.*, 51, 865, 1913.
8. Moorhoff C. F., *Pharm. Weekbl.*, 87, 593, 1952.
9. Pride R. R. A. și Stern E. S., *J. Pharm. Pharmacol.*, 6, 590, 1954.
10. Pfeiffer S., *Die Pharmazie*, 11, 387, 1956.
11. Baggesgaard-Rasmussen H. și Lang O., *Dansk. Tidsskr. Farm.* 22, 203, 1948.
12. Holubek J., *Pharm. Zhalle*, 95, 347, 1955; 96, 435, 1956.
13. Pfeiffer S. și Keller W. *Phar. Zhalle*, 95, 189, 1956.
14. Svendsen S., *Farmac. Acta Helv.*, 26, 323, 1951.
15. Brauniger H., *Die Pharmazie*, 9, 643, 719, 834, 1954; 11, 28, 115, 1956.

DOZAREA SIMULTANĂ A CLORTETRACICLINEI (AUREOMICINEI) ȘI A TETRACICLINEI ÎN AMESTEC

Al. Sauciuc, W. Unterman, G. Caraculacu și Rodica Toma

INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICO-FARMACEUTICE, FILIALA IAȘI

În cursul lucrărilor experimentale, care aveau ca scop studiul biosintezei fermentative a antibioticului tetraciclină, s-a ivit necesitatea elaborării unei metode simple și rapide pentru determinarea simultană a tetraciclinei și clortetraciclinei din amestec, respectiv din mediile de cultură ale unei tulpini de Streptomyces aureofaciens.

S-au evitat deocamdată metodele de separare prin cromatografie sau prin distribuție în contracurent, ele fiind exigente în privința utilajului și de durată relativ lungă. În literatură [1, 2, 3], sînt descrise diferite variante ale separării analitice a celor două tetracicline prin inactivarea selectivă a clortetraciclinei în mediu alcalin, urmată de dozarea fotometrică a tetraciclinei. S-au indicat, de asemenea, o serie de metode spectrofotometrice, fie în „ultraviolet" [3, 4], fie în „vizibil" [5], metode care necesită însă o aparatură specială (spectrofotometru).

Ne-am propus să atacăm problema pe ambele aceste căi, căutînd să simplificăm pe cît posibil metodele de lucru, apropiindu-le de condițiile, care există într-un laborator de control operativ al procesului industrial de producție.

În cele ce urmează, redăm rezultatele experiențelor noastre.

Metoda I (Ing. W. Unterman) *Inactivarea selectivă a clortetraciclinei și titrarea prin diferență a tetraciclinei.*

S-a lucrat cu clortetraciclină și tetraciclină (substanțe pure) și cu mediul de cultură provenit din fermentația dirijată către tetraciclină a unei tulpini de Streptomyces aureofaciens.

Dozarea tetraciclinei în amestecurile de substanțe pure

Încercările de a inactiva clortetracilina s-au făcut în două direcții:

— utilizînd NaOH 5 *n*.

— utilizînd Na_3PO_4 de molarități diferite.

1. În ce privește utilizarea NaOH 5 *n*, contrar datelor din literatură [3], am observat că acesta inactivează atît soluțiile de clortetraciclină, cît și cele de tetraciclină, încît nu poate fi utilizat pentru inactivarea selectivă a clortetraciclinei din amestec.

Redăm cîteva din determinările efectuate cu NaOH 5 *n* (tabela 1).

Tabela 1

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN TRATAREA TETRACICLINEI CU NaOH *5n* LA pH = *8*

Concentrația inițială γ/ml	Tratat NaOH fără încălzire γ/ml	După încălzire la 50°C timp de 5 min γ/ml		După fierbere 5 min γ/ml		După 24 de ore la 37°C γ/ml	
		fără NaOH	cu NaOH	fără NaOH	cu NaOH	fără NaOH	cu NaOH
350	340	325	53	320	55	300	120

2. Utilizînd Na_3PO_4, care este recomandat în literatură [1,6] am observat că:

a) Na_3PO_4 1 *M* inactivează total probele de clortetraciclină și tetraciclină;

b) Na_3PO_4 0,2 *M* inactivează complet clortetraciclina, tetraciclina păstrîndu-și activitatea (tabela 2).

Tabela 2

TETRACICLINA TRATATĂ CU Na_3PO_4 0,2 *M*

Nr. probei	Concentrația inițială γ/ml	Concentrația după fierbere de 2 min γ/ml
1	1 200	1 200
2	240	230
3	48	40

c) Sub 0,2 *M*, Na_3PO_4 nu inactivează clortetraciclina.

3. Analizînd amestecul de clortetraciclină și tetraciclină (în care se cunoaște concentrația separată a componenților), după inactivare cu Na_3PO_4 0,2 *M* a clortetraciclinei, s-a regăsit concentrația tetraciclinei (tabela 3).

Tabela 3

CONȚINUTUL AMESTECULUI CLORTETRACICLINĂ /TETRACICLINĂ DUPĂ TRATARE CU Na_3PO_4 0,2 *M*

Nr. probei	Concentrația inițială γ/ml	Clortetraciclină / Tetraciclină γ/ml	Concentrația finală (tetraciclină) γ/ml
1	780	180 / 600	630
2	156	36 / 120	125

Modul de lucru. Se determină concentrația totală în tetraciclină prin metoda fotometrică. Reacția de culoare (anhidrizarea) s-a executat după metoda acidă [7], acidulîndu-se 1—3 ml soluție de antibiotic cu 0,1—0,3, ml HCl conc., fierbîndu-se pe baia de apă cinci min., diluîndu-se după răcire în mod convenabil cu apă și fotometrîndu-se față de proba martor nefiartă. Separat se determină concentrația amestecului de clortetraciclină și tetraciclină tratat în prealabil cu Na_3PO_4 0,2 *M* [1,8] și fiert timp de două min. pe baia de apă. Se obține astfel concentrația tetraciclinei (γ/ml). Prin diferență față de concentrația totală, se obține concentrația clortetraciclinei din amestec.

Dozarea tetraciclinei din mediul de cultură ce conține și clortetraciclină

Dozarea tetraciclinei în mediul de cultură întîmpină greutăți din cauza necesității de a trata în prealabil miceliul cu acid clorhidric concentrat, pentru distrugerea miceliului și eliberarea substanței active în mediul lichid.

Inconvenientul principal al acidulării este faptul că acidul clorhidric reacționînd cu calciul pre-existent în mediul de cultură, precipită clortetraciclina sub formă de complex calcic, în momentul tratării cu Na_3PO_4.

Acest complex este stabil în soluții alcaline, neinactivîndu-se la tratarea cu Na_3PO_4, făcînd deci inaplicabilă metoda de mai sus.

Spre a evita formarea acestui complex stabil, am acidulat mediul de cultură cu acid oxalic, în vederea îndepărtării calciului sub formă de oxalat de calciu.

Pentru verificarea metodei, la mediul de cultură conținînd numai clortetraciclină la care s-au adăugat cantități determinate de substanțe pure, după reacția de inactivare cu Na_3PO_4 s-a regăsit tetraciclina adăugată (tabela 4).

Mediul de cultură se acidulează cu acid oxalic (soluție saturată) la *p*H = 2. Se agită timp de 10 min după care se filtrează. Se determină concentrația totală fotometric (1 ml filtrat și 0,1 ml HCl conc. se fierbe pe baia de apă timp de 5 min).

Separat se ia 1 ml filtrat, la care se adaugă 4 ml Na_3PO_4 0,2 *M*. Amestecul se fierbe pe baia de apă timp de 2 min, apoi se determină concentrația ca mai sus.

Tabela 4

CONCENTRAȚIA MEDIULUI DE CULTURĂ (LA CARE S-A ADĂUGAT CLORTETRACICLINĂ ȘI TETRACICLINĂ) DUPĂ TRATAREA CU Na_3PO_4 0,2 *M*.

Nr. probei	Mediul de cultură γ/ml: Clortetraciclină	Mediul de cultură γ/ml: tetraciclină	Clortetraciclină adăugată γ/ml	Tetraciclină adăugată γ/ml	Concentrație totală γ/ml	Concentrație după inactivare γ/ml	% Tetraciclină în mediu γ/ml
1	625	—	1 000	—	1 625	12	0
2	625	—	—	1 000	1 625	1 025	0
3	625	—	1 000	1 000	2 625	1 030	0
4	645		2 000	—	2 645	465	72,5
5	645		—	3 000	3 645	3 45o	70
6	645		1 000	1 500	3 145	1 972	73,2

Observații: Probele 4, 5, 6 — se referă la mediul de cultură ce conține clortetraciclină și tetraciclină, în cantități necunoscute.

Rezultatele obținute ne-au permis stabilirea metodei de lucru.

Formula de calcul

$$X = 100 \frac{A}{B}$$

$$y = 100 - X$$

în care: *A* este concentrația după inactivare, în γ/ml;
B — concentrația inițială, în γ/ml;
X = % tetraciclină
y = % clortetraciclină

Determinările au fost efectuate cu fotometrul Pulfrich filtrul violet cu λ = 430 mμ.

Metoda II (Chimist Al. Sauciuc)

Aplicarea fotometrului pentru dozarea simultană.

Analiza spectrofotometrică în „vizibil" constă în determinarea absorbției amestecului de clortetraciclină și tetraciclină la lungimile de undă de 430 și 445 milimicroni; cu ajutorul unor formule se calculează concentrațiile celor două antibiotice.

Ne-am propus să modificăm această metodă pentru a fi utilizată la aparatura de care dispunem noi. Modificarea constă în aceea că se utilizează un fotometru Pulfrich iar fotometrările se fac pe filtrele S_{42} (λ = 428 mμ) și S_{47} (λ = 463 mμ). În aceste domenii spectrale, clortetraciclina și tetraciclina au coeficienți molari de extincție suficient de diferiți ca dozarea fotometrică simultană să fie destul de precisă.

Principiul metodei

În amestec, concentrațiile componenților cu spectre de adsorbție diferite se pot calcula cu ajutorul unor formule [9, 10, 11] în funcție de adsorbția luminii la diferite lungimi de undă.

În cazul unui amestec a doi componenți de concentrații C_1 și C_2 cu coeficienți molari de extincție k_1 respectiv k_2 (la λ_1) și K_3 respectiv K_4 (la λ_2), pentru un strat de grosime *s*, extincțiile la cele două lungimi de undă vor avea valorile:

$$E_1 = k_1 c_1 s + k_2 c_2 s \quad (1)$$

$$E_2 = k_3 c_1 s + k_4 c_2 s \quad (2)$$

Acest sistem de ecuații rezolvat ne dă pentru c_1 și c_2 valorile:

$$c_1 = \frac{E_2 k_2 - E_1 k_4}{s (k_2 k_3 - k_1 k_4)} \quad (3)$$

$$c_2 = \frac{E_1 k_3 - E_2 k_1}{s (k_2 k_3 - k_1 k_4)} \quad (4)$$

Pentru clortetraciclină și tetraciclină s-au determinat experimental coeficienții de extincție gravimetrici ($K = k/M$)

pentru concentrații exprimate în γ/ml, relațiile (3) și (4) devenind:

$$C_1 = \frac{298\ E_2 - 178\ E_1}{s} \quad (5)$$

$$C_2 = \frac{250\ E_1 - 278\ E_2}{s} \quad (6)$$

în care:

C_1 este concentrația clortetraciclinei, în γ/ml;
C_2 — concentrația tetraciclinei, în γ/ml;
E_1 — extincția citită pe filtrul S_{42};
E_2 — extincția citită pe filtrul S_{47};
s — lungimea cuvei, în cm.

Concluzii

1. S-a stabilit că cele două antibiotice — tetraciclină și clortetraciclină — pot fi dozate atît în amestecul substanțelor pure, cît și în medii de cultură.

2. Ambele metode sînt simple, rapide și suficient de precise pentru scopuri industriale.

Observație: s-au comparat rezultatele obținute cu cele două metode în diferite soluții native, rezultate în urma fermentării dirijate. S-a constatat că rezultatele diferă între ele (pînă la 15%). Cauza acestor diferențe este probabil prezența de bromtetraciclină biosintetizată, care are un alt spectru de absorbție [13].

Urmează să se stabilească condițiile de aplicare a metodelor în prezența bromtetraciclinei.

Tabela 5

Produs	Conc. sol. fotometrate γ/ml	Extincții cuvele 2 cm pe filtrele:		Coeficienții de extincție gravimetrici pe filtrele:			
				S_{42}		S_{47}	
		S_{42}	S_{47}	Valori obținute	Valoarea medie	Valori obținute	Valoarea medie
Clortetraciclină	73,9	1,60	1,465	0,0118		0,009	
	44,4	0,995	0,90	0,0112	$K_1 = 0{,}0110$	0,0104	$K_3 = 0{,}0100$
	29,5	0,66	0,56	0,0112		0,0095	
	14,8	0,33	0,295	0,0109		0,0100	
Tetraciclină	60,2	1,40	0,76	0,0117		0,0064	
	36,1	0,87	0,495	0,0120	$K_2 = 0{,}0119$	0,0069	$K_4 = 0{,}0071$
	24,1	0,55	0,35	0,0114		0,0072	
	12,1	0,305	0,195	0,0125		0,0080	

Tabela 6

Nr. determinării	Extincții cuvele 2 cm		Conținut față de total antibiotic		Clortetraciclină				Tetracilicnă				Eroare față de concentrația totală	
					conc. γ/ml		eroare		conc. γ/ml		Eroare			
	E_1	E_2	aureomicină %	tetraciclină %	reală	determinată	absolută	relativă %	reală	determinată	absolută	relativă %	absolută	relativă %
1	0,915	0,70	55,1	44,9	22,2	22,7	+0,5	+2,5	18,1	17,4	−0,7	−3,5	−0,1	−0,1
2	0,84	0,64	54,6	45,4	20,4	20,4	—	—	17,0	16,3	−0,7	−4	−0,7	−1,9
3	0,87	0,575	19,7	80,3	7,4	8,3	+0,9	+12	30,1	28,8	−1,3	−4	−0,4	−1,0
4	1,25	0,805	18	82	10,2	8,7	−1,5	−15	46,5	44,4	−2,1	−4,5	−3,6	−6
5	1,245	0,775	9,9	94,1	5,1	4,7	−0,4	− 8	46,5	47,9	+1,5	+3,5	+1	+2
6	0,995	0,83	85,7	14,3	36,8	35,1	−1,7	− 5	6,1	8,5	+2,4	+35	+0,7	+1,0
7	0,825	0,70	81,2	18,8	32,0	30,8	−1,2	−3,5	7,4	5,9	−1,5	−20	−2,7	−6

Materiale și aparatură

Am folosit clorhidrat de clortetraciclină de fabricație indigenă, recristalizată prin dizolvare în metanol, în prezență de oxid de calciu și precipitare cu acid clorhidric și clorhidrat de tetraciclină din cașete Hostaciclin Hoechst, recristalizată din *n*-butanol.

Fotometrările s-au executat cu fotometrul Pulfrich, în cuvele de 2 cm.

Partea experimentală

Reacția de culoare (anhidrizarea) (vezi metode de lucru de mai sus) s-a executat după metoda acidă.

Pentru calcularea coeficienților de extincție, s-au determinat extincțiile pentru soluții de concentrații cunoscute, coeficienții de extincție calculîndu-se din relația $K = E/cs$. Rezultatele sînt prezentate în tabela 5, extincțiile fiind media a 4—5 citiri la două determinări.

Pentru verificarea metodei s-au făcut determinări cu amestec de clortetraciclină și tetraciclină, rezultatele fiind prezentate în tabela 6, extincția fiind media a 4—5 citiri.

Din aceste date rezultă că se poate determina concentrația cu o eroare de ± 2,5 γ/ml; eroarea relativă fiind satisfăcătoare pentru componenții în proporție mai mare de circa 25% și pentru suma antibioticelor din amestec.

S-a făcut verificarea metodei pe lichid de cultură cu clortetraciclină căruia i s-a adăugat soluție de tetraciclină, rezultatele încadrîndu-se în limitele erorilor de mai sus.

Bibliografie

1. Doscocil J., *Cehoslov. Farm.* t. 5, 1956, p. 321.
2. Stephens J., *Am. Chem. Soc.* t. 74, 1954, p. 3568—75.
3. Chiccarelli F. S., Gieson von P., Woolford M. H., *J. of the Am. Pharm. Ass.*, t. 45, 1956, nr. 4, p. 418; nr. 6, p. 400.
4. Intonti R. și colab., *Am. Chem.*, t. 44, 1954, p. 437-447.
5. Roland G. și Sensi P., *Farmaco*, Ed. Sci., t. 10, 1955. p. 37—47, *C. A.*: t. 49, 1955, p. 7803.
6. Minicry P., Misretta A., *Science*, t. 122, 1955, 3182, p. 1234.
7. Leoine J. și colab., *J. Am. Pharm. Ass.*, t. 38, 1949, p. 473.
8. Fouchet A., *Ann. Pharm. Franc.*, t. 14, 1956, nr. 7—8, p. 553; nr. 4, 1956, p. 281.
9. Vogt A., *Pharm. Ber. dtsche. Pharm.*, t. 289, 1956, nr. 61, p. 502.
10. Babko A. K. și Pilipenko A. T., *Analiza colorimetrică*, 1951, Traducere I.D.T., p. 138—141.
11. Kortüm G., *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie*, Springer Verlag, 1955, p. 29—33.
12. Weisbergher A., *Fiziceskie metodi organiskoi himii*, Izdatelstvo inostranoi literaturi, Moscova, 1955, p. 660—661.
13. Wolfrom și colab., *J. Am. Chem. Soc.* t. 72, 1950, 1724 (citat de Ciorănescu Ec.: *Medicamente de sinteză*, Ed. Tehnică. 1957, p. 604).

DOZAREA POLAROGRAFICĂ A SĂRURILOR SOLUBILE DIN ARGILE

A. Cioară şi L. Cariadi

ARGILA este o rocă de agregaţie fină, pămîntoasă, cu o compoziţie chimică şi mineralogică destul de variată, rezultată din descompunerea totală sau parţială a unor roci primare (feldspat, granit etc.) sub acţiunea agenţilor atmosferici.

Proprietăţile tehnologice ale argilelor sînt strîns legate de proprietăţile lor chimice şi fizice, astfel încît o cercetare amănunţită a lor, din acest punct de vedere, este totdeauna necesară.

Se ştie, de exemplu, că prezenţa sărurilor solubile (sulfaţi solubili în apă) în cantităţi mari în argilele obişnuite, utilizate la fabricarea cărămizilor şi a ţiglelor, nu este de dorit, ele putînd provoca deteriorarea zidăriilor. Din acest motiv, fabricile de cărămidă şi ţigle, sînt obligate să controleze caracteristicile argilelor şi ale maselor argiloase folosite în fabricaţie, pentru a cunoaşte şi conţinutul lor în săruri solubile. În acest scop STAS 230—52 stabileşte o metodă chimică de dozare a sărurilor solubile, care — în majoritatea cazurilor — se execută o dată cu cercetările de bază ale carierei din care se exploatează argila.

În lucrarea de faţă, s-a stabilit o metodă fizico-chimică pentru dozarea sărurilor solubile, şi anume o metodă polarografică a acestora, prin dozarea polarografică indirectă a anionului SO_4^{2-}.

Se ştie că unii ioni pot fi dozaţi polarografic, chiar dacă ei nu sînt direct reductibili, folosindu-se — în acest scop — aşa-numita metodă indirectă de dozare. Acest mod de lucru se bazează pe dozarea unui alt ion, polarografic reductibil, eliberat de un reactiv adăugat în exces, care dă cu substanţa de cercetare a reacţie chimică bine cunoscută. Din excesul de reactiv, determinat polarografic, se poate calcula concentraţia substanţei precipitate de reactiv. Diferenţa de înălţime dintre curba polarografică executată în aceste condiţii şi curba polarografică a unei soluţii-etalon corespunzătoare reprezintă echivalentul substanţei de dozat.

În literatura de specialitate sînt citate multe cazuri de dozare polarografică indirectă a unor ioni nereductibili. Aşa, de exemplu, dozarea anionilor SO_4^{2-}, cum este cazul în speţă, se poate face cu un exces de sare de Pb, determinîndu-se polarografic excesul ionilor de Pb^{2+} neprecipitat de anionul SO_4^{2-} [1].

De asemenea, I. Heyrowski [2] propune dozarea indirectă a acidului sulfuric în băile de crom, prin dozarea ionilor de Pb^{2+} din soluţia azotică, folosind ca soluţie de bază azotatul de sodiu şi ca suprimător de maximă, gelatina. Potenţialul de semireaptă este, în acest caz, —0,46 V.

J. D. Korimov şi J.M. Lazarovici [3] folosesc, de asemenea, metoda indirectă pentru dozarea acidului sulfuric din băile de zincare, prin electroreducerea polarografică a ionilor de Pb^{2+}.

Pentru dozarea indirectă a sulfaţilor, M. Stackelberg [4] propune, în afara sărurilor de Pb, şi pe cele de Ba ca precipitanţi, folosindu-se în acest scop, soluţii de azotat de bariu 0,01*n*, în mediu slab de acid azotic. Se menţionează, de asemenea, că prezenţa unui exces de săruri alcaline, cum şi prezenţa substanţelor superficial active, jenează precipitarea în bune condiţii a $PbSO_4$.

De remarcat că metoda polarografică indirectă nu se aplică numai în cazul ionilor nereductibili la catodul cu mercur picurător. Ea este preferată şi în cazul ionilor reductibili cu potenţiale de depolarizare puternic electromagnetice, cum este cazul Mg, unde măsurătorile polarografice directe sînt practic greu de făcut [5].

Partea experimentală

Ţinînd seamă de faptul că ionii Pb^{2+} se reduc uşor electrochimic atît în mediu acid sau alcalin [6], cît şi în mediu neutru, cum şi de faptul că — în general — conţinutul argilelor în săruri solubile variază în limite foarte mici, s-a căutat să se stabilească o metodă polarografică indirecte pentru dozarea acestora, care, de fapt, să nu reprezinte altceva decît o dozare polarografică a unor ioni Pb^{2+}, rămaşi în exces după precipitarea anionilor SO_4^{2-} corespunzători sărurilor solubile.

Înscriindu-se succesiv curba polarografică a ionilor Pb^{2+} dintr-o soluţie etalon de acetat de plumb şi curba ionilor Pb^{2+} rămaşi în exces într-o soluţie unde aceştia au precipitat anionii SO_4^{2-}, sub formă de $PbSO_4$, se poate calcula, din diferenţa înălţimilor treptelor, concentraţia ionilor Pb^{2+} care corespund ionilor SO_4^{2-} precipitaţi.

Printr-un simplu calcul stoechiometric se poate calcula apoi concentraţia soluţiei în ioni SO_4^{2-} şi deci, procentul de săruri solubile.

Pentru studiul acestei metode, s-au folosit soluţii de K_2SO_4, de concentraţii cuprinse între $1.3.10^{-3}$ şi $4.1.10^{-3}$ g SO_3/ml.

Ca electrolit indiferent s-a folosit acetatul de amoniu, în concentraţie 1 *M* în celula de electroliză, găsit cel mai potrivit pentru dozarea polarografică a Pb cu ocazia unei lucrări anterioare.*)

Întrucît condiţiile de electroreducere a Pb^{2+} în mediu de acetat de amoniu au fost deja studiate în lucrarea mai sus citată, s-a urmărit aici numai verificarea valabilităţii dozărilor polarografice indirecte a anionilor SO_4^{2-}.

Cercetările au fost efectuate pe soluţii de K_2SO_4 de diferite concentraţii, folosind ca agent de precipitare o soluţie etalon de acetat de plumb de concentraţie aproximativă 0,1 *n*.

În trei baloane cotate de 25 ml, s-a introdus, dintr-o soluţie de K_2SO_4 de concentraţie $4{,}594.\ 10^{-3}$ g SO_3:

0,3 ml K_2SO_4, adică 0,001378 g SO_3;
0,6 ml K_2SO_4, adică 0,002756 g SO_3;
0,9 ml K_2SO_4, adică 0,004138 g SO_3.

În fiecare balon s-au mai adăugat cîte 2 ml soluţie etalon de acetat de plumb de concentraţie 0,009321 g Pb/ml şi 5 ml alcool, după care s-a adus la semn cu apă.

Într-un al patrulea balon cotat, de 25 ml, s-au introdus — de asemenea — 2 ml soluţie etalon de acetat de plumb, 5 ml alcool şi apoi s-a adus la semn cu apă, soluţia din acest balon constituind soluţia de referinţă pentru polarografiere.

Ionii de Pb^{2+}, adăugaţi în exces în fiecare dintre cele trei baloane cotate, vor precipita anionii SO_4^{2-} sub formă de $PbSO_4$, care se va depune pe fundul baloanelor.

Alcoolul adăugat micşorează solubilitatea precipitatului pe $PbSO_4$, fără a jena ulterior înscrierea curbelor polarografice.

Ionii de Pb^{2+} rămaşi în exces, în fiecare dintre cele trei baloane cotate, după precipitarea anionului sulfuric, au fost apoi reduşi pe catodul cu mercur picurător, polarografiindu-se succesiv soluţiile din cele trei baloane cotate.

Curbele polarografice obţinute sînt arătate în polarograma din fig. 1 (curbele *2*, *3* şi *4*).

Pe aceeaşi polarogramă s-a înscris şi curba soluţiei de referinţă (curba *1*).

Condiţiile în care s-a executat polarografierea celor patru soluţii, cum şi înălţimile treptelor obţinute, măsurate după metoda liniilor de intersecţie, sînt indicate în tabela 1.

După cum se observă din această tabelă, s-a luat în analiză, din fiecare balon cotat, cîte 1 ml soluţie de analizat care

*) Dozarea polarografică a toxicităţii glazurilor vaselor ceramice (în curs de apariţie) — Rev. Ind. Uşoară A.S.I.T.

Tabela 1

Curba polarografică	Soluție luată în analiză ml	Soluție de bază $CH_3 - COONH_4$ 5 *M* ml	H_2O ml	Volumul soluției polarografiate ml	Înălțimea treptei polarografice mm
1	1	1	3	5	52,5
2	1	1	3	5	42,1
3	1	1	3	5	30,7
4	1	1	3	5	17,2

s-a introdus în celula de electroliză, împreună cu soluția de bază, completîndu-se apoi cu apă la un volum de 5 ml.

Înălțimile treptelor polarografice din tabelă reprezintă concentrațiile în ioni Pb^{2+}, rămași neprecipitați de către anionii SO_4^{2-} din baloanele cotate respective.

Diferența de înălțime dintre treptele polarografice *2*, *3* și *4* și înălțimea treptelor polarografice *1* (a soluției de referință) reprezintă ionii Pb^{2+} legați de anionii SO_4^{2-}, adică cantitatea de Pb precipitat sub formă de $PbSO_4$.

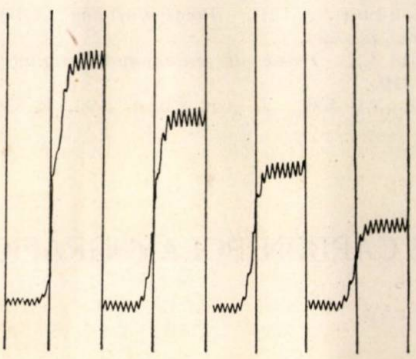


Fig. 1. Curba *1*: treapta polarografică a soluției de referință — balon *4*; Curba *2*: treapta polarografică a soluției din balon *1*. Curba *3*: treapta polarografică a soluției din balon *2*. Curba *4*: treapta polarografică a soluției din balon 3.

Calculul pentru fiecare dintre cele trei baloane cotate, cantitatea de Pb^{2+} precipitat — ținîndu-se seamă de cantitatea de Pb^{2+} adăugată inițial în baloane și de cantitatea de Pb dozat polarografic — și transformînd aceste cantități în echivalenți SO_3, se obțin datele consemnate în tabela 2, din care se poate observa că, între cantitățile de SO_3 luate în analiză și cele determinate indirect, folosind o dozare polarografică de Pb, există o bună concordanță.

Tabela 2

Curba polarografică	Cantitatea de Pb		Echivalent în SO_3 g	SO_3 luat în analiză g	Diferența g
	neprecipitat dozat polarografic g	precipitat ca $PbSO_4$ g			
2	0,014805	0,003657	0,001412	0,001348	0,000034
3	0,010795	0,007667	0,002960	0,002756	0,000207
4	0,006050	0,012412	0,004792	0,004134	0,000658

Rezultatele experimentale de mai sus duc la concluzia că, se pot doza indirect anionii sulfurici, efectuînd o dozare polarografică de Pb^{2+} în condițiile de lucru specificate.

De menționat că, pentru calculul concentrațiilor, s-a folosit aici metoda comparației, iar pentru măsurarea înălțimilor treptelor polarografice, metoda intersecției liniilor de simetrie.

Pentru evitarea erorilor în metoda comparației, este absolut necesar ca înălțimea treptei soluției de referință să fie cît mai apropiată de înălțimea treptei soluției de analizat. Respectîndu-se această condiție, erorile de analiză se mențin totdeauna sub 2%.

La folosirea acetatului de amoniu electrolitic indiferent, potențialul de semitreaptă a ionului Pb^{2+} se plasează la circa $-0,8V$, astfel încît curbele polarografice trebuie înscrise în domeniul de tensiune $-0,6V$ pînă la $-1V$.

În acest electrolit, curba polarografică a Pb nu prezintă maxime.

De asemenea, dat fiind domeniul de tensiuni în care se înscrie curba, o eliminare a oxigenului din soluție nu este necesară.

În ce privește influența ionilor jenanți, care ar putea influența treapta polarografică a Pb^{2+} în mediul de acetat de amoniu, trebuie menționat că aceștia nu există în soluția de analizat, deoarece argilele nu conțin în general Bi și Sn bivalent, metale ale căror trepte polarografice interferează treapta plumbului.

Modul de lucru. Pentru dozarea sărurilor solubile în argile, se propune următoarea metodă:

Din mostra de argilă luată pentru analiză (STAS 230—52, cap. II, aliniat 7), se ia o cantitate de 120 g și se usucă în etuvă la 105—110°C, timp de trei ore, apoi se macină în mojar, astfel încît să treacă integral prin sita nr. 009 (STAS 1 077—50).

Din această cantitate se cîntăresc într-un pahar de laborator 100, g peste care se adaugă 400 ml apă distilată și se macerează pe baia de apă timp de 3—4 ore. Se trece apoi totul într-un balon cotat de 1 000 ml și — după răcire — se aduce la semn cu apă. După agitare, se lasă balonul să se depună, circa 24 de ore.

Într-un balon cotat de 25 ml, se pipetează 10 ml soluție limpede, se adaugă 2 ml soluție etalon de acetat de plumb circa 0,1 *n*, 5 ml alcool și se aduce la semn cu apă. După conținutul în săruri solubile, se obține un precipitat în sulfat de plumb, mai mult sau mai puțin voluminos, care după puțin timp se depune pe fundul balonului.

Pentru depunerea completă a precipitatului de sulfat de plumb, este bine ca soluția din balon să se agite puternic, după care se lasă să stea circa o oră.

Totodată, se prepară o soluție de referință de acetat de plumb, cu un conținut cunoscut în ioni Pb. În acest scop, se pipetează din soluția etalon de acetat de plumb, de concentrație 0,1 *n*, o cantitate de 2 ml, care se aduc într-un alt balon de 25 ml, se adaugă 5 ml alcool și se completează la semn, cu apă.

Din soluția limpede de analizat se pipetează 1 ml și se aduce în celula de electroliză. În celulă se mai adaugă 1 ml soluție de acetat de amoniu 5 *M* și 5 ml apă distilată. Se omogenizează cu capilara, după care se înscrie curba polarografică cu sensibilitate potrivită (acumulator 4 V) în domeniul de tensiune $-0,6$ V la -1 V.

Această curbă reprezintă concentrația ionilor de Pb rămași în exces după precipitarea sulfatului de plumb.

Dacă la polarografierea soluției de analizat nu se obține treapta plumbului, înseamnă că soluția de acetat de plumb introdusă în balon pentru precipitarea ionului SO_4^{2-} a fost insuficientă. În acest caz, se repetă precipitarea sulfatului de plumb cu o cantitate mai mare de soluție etalon de acetat de plumb, avîndu-se grijă, ca la prepararea soluției de referință să se folosească același număr de ml de soluție etalon.

Într-o altă celulă de electroliză, se introduce 1 ml din soluția de referință, 1 ml acetat de amoniu 5*M* și 3 ml apă. Se omogenizează cu capilara și se înscrie — mai întîi vizual — curba polarografică a acestei soluții. În cazul cînd înălțimea treptei este mult diferită de aceea a soluției de analizat, se modifică cantitatea soluției de referință în celulă, în așa fel încît treapta polarografică să fie cît mai apropiată ca înălțime de treapta soluției de analizat.

După developarea polarogramei, se măsoară înălțimea treptelor polarogramei grafice, după metoda intersecției liniilor de simetrie.

Diferența dintre înălțimea curbelor polarografice, astfel obținută, reprezintă concentrația ionilor de Pb, care au fost precipitați de ionii SO_4^{2-} aflați în soluție.

Această concentrație, exprimată în g/ml, se poate calcula din relația:

$$Pb\ (g/ml) = \frac{h_1 - h}{h_1} c,$$

în care:

h_1 este înălțimea treptei Pb din soluția de referință;
h — înălțimea treptei Pb din soluția de analizat;
c — concentrația în Pb a soluției de referință.

Cantitatea de Pb ce ar corespunde ionilor SO_4^{2-}, aflați în balonul cotat de 1 000 ml, care conține — de fapt — soluția rezultată din macerarea a 100 g argilă, este dată de relația:

$$\%Pb = \frac{c(h_1 - h)}{h}\ 25 \cdot 100.$$

Echivalentul în SO_3 se obține înmulțind această cantitate de Pb cu factorul 0,3864.

După determinarea conținutului în SO_3, se procedează mai departe conform STAS 230—52, pct. 13, aliniat 6 e.

Metoda descrisă mai sus a fost aplicată pe o serie de argile diferite; rezultatele obținute sînt indicate în tabela 3.

În această tabelă, s-au trecut și rezultatele obținute prin metoda gravimetrică standardizată.

După cum se poate observa, între rezultatele obținute pe cale polarografică și cele obținute prin metoda clasică, gravimetrică, există o bună concordanță.

Tabela 3

Nr.	% SO_3 dozat	
	polarografic	gravimetric
1	0,285	0,30
2	0,078	0,10
3	0,023	0,02
4	0,258	0,30
5	0,210	0,30
6	0,014	0,03
7	0,105	0,18
8	0,050	—
9	0,510	0,65
10	0,090	0,10

Bibliografie

1. Spalenka M., *Metode polarografice în metalurgie*, Ed. Tehn. 1956 p. 61.
2. Heyrowski I., *Polarografia*, 1941, p. 26.
3. Korimov I.D. și Lazarovici J.M, *Zavodskaia Laboratoria*, 1947, p. 19,
4. Stackelberg M., *Polarografische Arbeitsmethode*, 1950, p. 134.
5. Duval C., *Traité de micro-analyse minérale*, 1954, I, 310.
6. Kolthoff J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 61.821, 1939.

DOZAREA OXIGENULUI ȘI A BIOXIDULUI DE CARBON POLAROGRAFIC

C. Perovici și A. Dimitriu

Problema cunoașterii concentrației componenților gazoși din amestecurile de gaze și necesitatea determinării lor rapide și exacte, preocupă din ce în ce mai mult atît sectoarele de cercetare științifică — biologie, medicină etc. — cît și sectoarele industriale, — fabrici, uzine, mine, etc. Astfel, studiul proceselor fermentative metabolice din organismul animal și vegetal, urmărirea concentrațiilor periculoase a gazelor toxice în diferite laboratoare, a gazelor explozive în mine, cunoașterea reacțiilor diferitelor faze gazoase în industria chimică sau analiza gazelor produse prin arderea diferitelor combustii în uzine și atîtea altele sînt procese strîns legate de cunoașterea cît mai precisă și rapidă a concentrației componenților în amestecurile de gaze.

Printre gazele mai mult studiate din acest punct de vedere, oxigenul și bioxidul de carbon sînt pe prim plan, cunoașterea concentrației lor în amestecuri de gaze în anumite condiții fiind de un real folos pentru rezolvarea anumitor probleme științifice sau tehnice.

În biologie și medicină, posibilitatea urmăririi continue și concomitente a variației procentuale a acestor gaze, în anumite procese biologice, este absolut necesară. Astfel, la urmărirea metabolismului bazal, unde în general se studiază procesul arderilor în organism, urmărindu-se numai bioxidul de carbon rezultat din respirație, cunoașterea variației fine și continue a celor două gaze principale care intervin în procesele de respirație ar duce la o înțelegere mai profundă a tuturor acțiunilor care determină variația metabolismului, la explicarea mai exactă a proceselor de ardere din organism.

De asemenea, la operații chirurgicale, cunoașterea exactă și continuă a concentrației gazelor inspirate și expirate de bolnav în timpul operației ar înlătura eventualele neplăceri ivite în legătură cu aceasta, sau — în fine — în unele lucrări de laborator privind respirația la animale mari sau mici ar ușura și completa mult diferitele cercetări științifice.

Deși, la noi în țară există, metode de lucru și aparate în acest sens, totuși ele prezintă anumite inconveniente care, fie că le reduc domeniile de aplicabilitate, fie că le fac direct inaccesibile anumitor laboratoare sau secții. Astfel, lipsa pieselor de rezervă la aparatele importate face ca utilizarea lor să fie limitată. De asemenea, aproape toate sînt aparate cu dozare statică, determinarea fiind discontinuă, ceea ce duce la cunoașterea aproximativă a desfășurării procesului, iar cele cu determinare dinamică nu dau indicații simultane pentru amîndouă aceste gaze.

Bazați pe aceste considerente, noi am căutat metode noi de lucru care să ne conducă la posibilitatea urmăririi simultane a variației procentelor de oxigen și de bioxid de carbon în amestecurile de gaze și ne-am oprit la studiul polarografic al acestor gaze aflate în soluții apoase.

Se știe din literatură [1] că oxigenul dizolvat în anumite lichide, spre exemplu în soluție de KCl n ‰ se reduce polarografic formînd două trepte caracteristice (fig. 1). Prima treaptă apare la $-0,1$ V și se datorește procesului de reducere a oxigenului în apa oxigenată, iar a doua la $-0,8$ V în medii acide și neutre, sau la $-1,2$ V în medii alcaline și ilustrează reducerea apei oxigenate în apă, conform reacțiilor următoare:

$$O_2 + 2H + 2e \rightarrow H_2O_2 \qquad (1)$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O \qquad (2)$$

Înălțimea acestor trepte variază liniar cu concentrația oxigenului din soluție, iar acesta este în echilibru cu oxigenul din mediul ambiant. Astfel, prin modificarea concentrației în oxigen a acestuia din urmă, se modifică înălțimea treptelor polarografice ale oxigenului dizolvat în soluție; deci, din măsurarea variației acestor înălțimi, se deduce direct procentul de oxigen din soluția ce se electrolizează. Folosind acest principiu, noi am construit un aparat de dozat oxigenul din spații închise, aparat care funcționează în Institutul Oncologic.

Referitor la comportarea bioxidului de carbon la electrodul de mercur picător, lucrări detaliate în acest domeniu sînt acelea ale lui P. von Rysselberghe şi colaboratorii săi, publicate între anii 1944 şi 1954 [2—4]. Aceştia au descris treptele polarografice datorite bioxidului de carbon dizolvat în soluţii apoase de săruri de amoniu cuaternar. Astfel, în soluţii de clorură de tetrametilamoniu 0,1 *M* se obţine o treaptă de reducere bine definită (curba *b* din fig. 2), cu

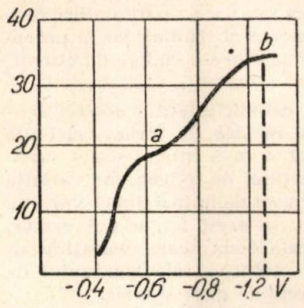


Fig. 1. Treptele de reducere a oxigenului (*a* şi *b*)

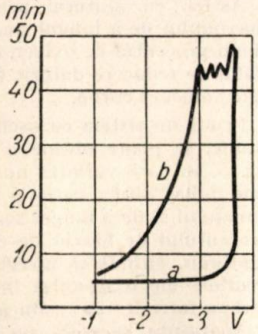


Fig. 2. Curbele polarografice ale soluţiei de $N(CH_3)_4Cl$ în aer (curba *a*) şi în atmosferă de bioxid de carbon (curba *b*)

potenţialul jumătăţii de treaptă la $-2{,}24 \pm 0{,}01$ V, referit la electrodul saturat cu calomel. Treapta se datoreşte bioxidului de carbon şi nu amoniului sau ionului de hidrogen din soluţie, care au potenţiale de reducere mai negative (curba *a*, fig. 2).

Această reducere se face după reacţia:

$$CO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow (CO_2)_6H_2$$

Ca produs final al reacţiei, se obţine acid formic, care a fost într-adevăr identificat în soluţie.

Plecînd de la lucrările lui von Rysselberghe şi colaboratori, noi am studiat, din acest punct de vedere, diferite soluţii apoase de săruri de amoniu: clorhidrat, clorură şi iodură de tetrametilamoniu, urmărind modificările polarografice produse prin barbotarea diferitelor gaze în aceste soluţii. Ne-am oprit la soluţia de iodură de tetrametilamoniu 0,1 *M*.

Tehnica folosită. Într-o celulă de electroliză pentru determinări în atmosferă limitată, se polarografiază cu polarograful Heyrowski circa 4 ml soluţie de $N(CH_3)_4J$ 0,1 *M* folosind o sensibilitate a galvanometrului de 1/200, iar tensiunea de alimentare fiind 3,8 V. Se barbotează în soluţie gazul ce trebuie studiat, apoi se polarografiază din nou.

Folosind această tehnică, am constatat următoarele: Soluţia de $N(CH_3)_4$ J 0,1 *M* aerată prezintă polarografic o curbă — curba *a* din fig. 3 — avînd o treaptă *A*, care începe

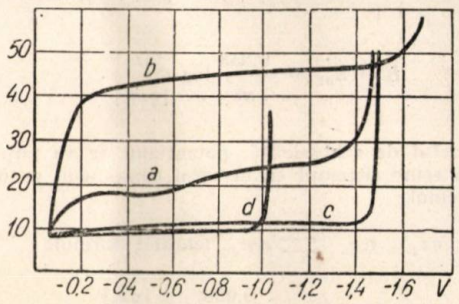


Fig. 3. Variaţia curbei polarografice a soluţiei de $N(CH_3)_4$ J în aer (curba *a*), în atmosferă de oxigen (curba *b*), în atmosferă de azot (curba *c*) şi în atmosferă de bioxid de carbon (curba *d*)

la potenţialul $\pi_1 = 0{,}05$ V şi a doua treaptă, *B*, care începe la $\pi_2 = 0{,}5$ V. Prin barbotare cu oxigen, treapta *A* creşte (curba *b*) proporţional cu cantitatea de oxigen introdusă şi se unifică cu treapta *B*, iar pentru procente mari, potenţialul de reducere al curbei descreşte de la $-1{,}5$ V la $-1{,}7$ V.

Barbotînd azot prin soluţia iniţială sau prin soluţia oxigenată, treptele dispar iar potenţialul de reducere al curbei π_3 rămîne constant la $-1{,}5$ V, ca în soluţia iniţială (curba *c* din figură).

Prin barbotare de CO_2 în soluţia iniţială sau oxigenată, treptele dispar, de asemenea, iar potenţialul π_3 se deplasează spre potenţiale mai pozitive pînă la $-1{,}1$ V pentru 100 % CO_2 (curba *d*). Valoarea deplasării este mare pentru procente mici de bioxid de carbon (pînă la circa 20 %), apoi din ce în ce mai mică, pe măsura măririi procentului de bioxid de carbon. Aceasta se vede din tabelele 1, 2 şi 3 şi din diagrama dată în fig. 4.

Deci, într-o atmosferă de azot, bioxid de carbon şi oxigen, curba polarografică a unei soluţii de iodură de tetrametilamoniu variază în funcţie de concentraţia oxigenului şi a bioxidului de carbon. Dependenţa faţă de oxigen este arătată printr-o treaptă, a cărei înălţime variază proporţional

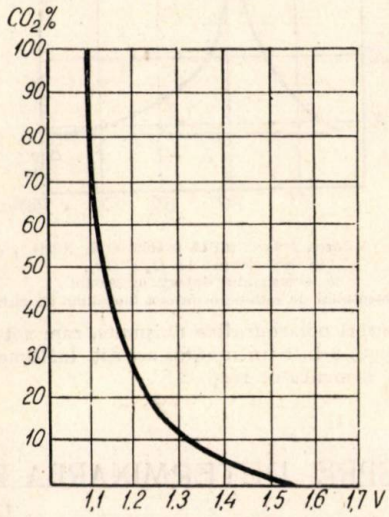


Fig. 4 Variaţia potenţialului de reducere a soluţiei de $N(CH_3)_4$ J în funcţie de procentul de CO_2

cu procentul de oxigen introdus, iar pentru cantităţi mari de oxigen, deplasînd potenţialul de reducere al curbei cu 0,15 V spre potenţiale mai negative. Variaţia în funcţie de bioxid de carbon se traduce prin simpla deplasare a potenţialului de reducere, către valori mai pozitive cu 0,45 V, deplasările fiind cu atît mai mari, cu cît procentul de bioxid de carbon este mai mic.

Pe baza acestor constatări, concludem că, prin polarografierea unei soluţii de iodură de tetrametilamoniu în mediu de O_2 şi CO_2, se pot doza ambele gaze, oxigenul în concentraţii pînă la 100 %, iar bioxidul de carbon în concentraţii de 1—20 %.

Pentru a mări exactitatea măsurătorii variaţiei înălţimii treptei oxigenului şi deplasarea potenţialului de depunere datorit bioxidului de carbon, am introdus în circuitul polarografului un adaptor derivativ, imaginat de I. Vogel şi J. Riha [6]. Acest adaptor derivator se compune dintr-un condensator în derivaţii, de capacitate aproximativ 2 000—3 000 mF, prevăzut cu un condensator de 3 000—6 000 mF, legat în paralel cu o rezistenţă pentru amortizarea oscilaţiilor galvanometrului. Cu ajutorul acestui adaptor, se obţine o curbă

Tabela 1

VARIAŢIA POTENŢIALULUI DE REDUCERE ÎN FUNCŢIE DE PROCENTUL DE CO_2 DIN AER

CO_2 în aer %	0%	5%	10%	15%	20%	25%	30%	50%	80%	100%
Potenţial de reducere V	−1,55	−1,36	−1,30	−1,26	−1,23	−1,20	−1,18	−1,15	−1,10	−1,07

Tabela 2

VARIAȚIA POTENȚIALULUI DE REDUCERE ÎN FUNCȚIE DE PROCENTUL DE CO_2 ÎN ATMOSFERĂ DE OXIGEN

CO_2 în atmosferă de O_2.%	0%	5%	10%	15%	20%	30%	40%	50%	80%	100%
Potențial de reducere, V	−1,70	−1,55	−1,45	−1,40	−1,35	−1,28	−1,24	−1,18	−1,16	−1,14

Tabela 3

VARIAȚIA POTENȚIALULUI DE REDUCERE ÎN FUNCȚIE DE PROCENTUL DE CO_2

CO_2 în aer %	0%	2%	4%	6%	8%	10%
Potențial de reducere, V	−1,55	−1,46	−1,39	−1,35	−1,32	−1,30

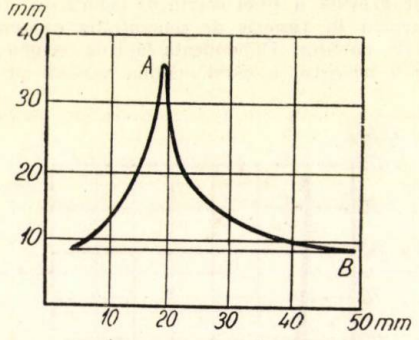


Fig. 5 Curba polarografică a soluției de $N(CH_3)_4$ J în atmosferă de O_2 și CO_2.
A – maximul datorit oxigenului;
B—potențialul de reducere datorit bioxidului de carbon.

derivată a curbei polarografice obișnuite, care notează jumătatea de treaptă printr-un maxim ascuțit. Înălțimea lui arată concentrația elementului respectiv.

Astfel, cu ajutorul acestui dispozitiv, variația înălțimii maximului de-a lungul unei scări verticale poate indica continuu procentul de oxigen din amestecul studiat, iar la potențialul de reducere datorit CO_2 se produce o cădere de curent, care anulează curba.

Printr-un sistem cu oscilograf catodic adaptat acestei aparaturi, se poate obține o curbă închisă de forma celei din fig. 5, în care variația punctului *A* de-a lungul scalei verticale indică direct variația procentului de oxigen, iar variația punctului *B* de-a lungul scalei orizontale indică direct variația procentului de bioxid de carbon. În acest fel, se pot urmări continuu, citindu-se direct pe cele două scale, variațiile simultane ale oxigenului între 0—100% și ale bioxidului de carbon între 0—20% din amestecul de gaze studiat.

Aparatura necesară nu include neapărat polarograful cu toate piesele lui, ci poate fi formată din celula de elctroliză și sistemul electronic de înregistrare, care cuprinde și adaptorul și oscilograful.

Bibliografie

1. Heyrowski, *Polarographie*, 1942.
2. Von Rysselberghe P. și Alhire J., *Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, 1944, pag. 1801; 1946, pag. 2047—2054.
3. Truman T. și v. Rysselberghe P., *Journ. of Chem. Physics*, 1954, nr. 4, 21368.
4. Vogel J., și Riha J., *Dissertocni proces*, Karlova univ. 1950.

DESPRE DETERMINAREA PUNCTULUI DE ECHIVALENȚĂ ÎN TITRAREA POTENȚIOMETRICĂ

Prof. C. Liteanu

Considerații generale

Problema fundamentală a titrării potențiometrice, ca de altfel— a oricărei titrări, este aceea a determinării punctului de echivalență, adică a volumului de reactiv, care corespunde cantității de substanță ce se titrează, în conformitate cu stoechiometria reacției ce are loc.

În analiza cantitativă, titrarea potențiometrică ocupă un loc de frunte. Se poate afirma că nu există categorie de reacții care să nu se poată urmări potențiometric (de neutralizare, redox, de precipitare, de complexare). De aceea, problema determinării punctului de echivalență în titrimetria potențiometrică prezintă o importanță deosebită.

În analiza titrimetrică se urmărește variația unei anumite proprietăți a soluției, în funcție de adaosul soluției de reactiv. În cazul titrării potențiometrice, se urmărește variația potențialului în funcție de adaosul de reactiv.

Dacă se consideră următoarea reacție redox generală:

$$m\ red_2 + n\ ox_1 \rightleftharpoons m\ ox_2 + n\ \ red_1,$$

atunci cele două sisteme redox, care participă la reacție vor fi următoarele:

$$ox_1 + m\,e^- \rightleftharpoons red_1$$

și

$$ox_2 + m\,e^- \rightleftharpoons red_2.$$

Pînă la punctul de echivalență, potențialul redox se va putea calcula considerînd sistemul al cărui component se titrează, adică sistemul: $ox_1 + me^- \rightleftharpoons red_1$, folosind formula:

$$E = E_{01} + \frac{0{,}058}{m}\log\frac{[ox_1]}{[red_1]}.$$

După punctul de echivalență, potențialul se va putea calcula considerînd sistemul cu al cărui component se titrează, adică sistemul:

$ox_2 + n\,e^- \rightleftharpoons red_2$, folosind formula:

$$E = E_{02} + \frac{0{,}058}{n}\log\frac{[ox_2]}{[red_2]}$$

La punctul de echivalență, potențialul va avea valoarea dată de formula: $E_e = \dfrac{mE_{01} + nE_{02}}{m+n}$

E_{01} și E_{02} fiind potențialele normale redox aparente, adică acele pentru care $[ox_1] = [red_1]$, respectiv $[ox_2] = [red_2]$, unde paranteza dublă înseamnă concentrația molară a combinației al cărui ion participă la schimbul electronic, în condițiile de lucru, adică în prezență de acizi, săruri etc.

Reprezentînd grafic dependența dintre valorile potențialului redox pentru diferite adosuri de reactiv, se obține o curbă cu un punct de inflexiune, de forma arătată în fig. 1 și 2.

O asemenea curbă se mai numește și logaritmică, deoarece valorile proprietății considerate depind de logaritmul concentrației substanței care se titrează, așa cum este în cazul titrării potențiometrice.

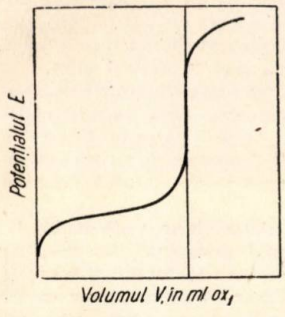


Fig. 1

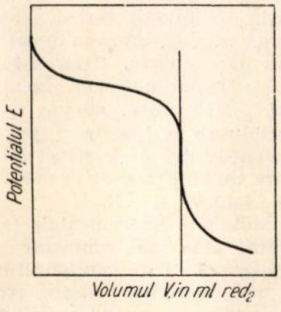


Fig. 2

Din aceste motive, este potrivit ca titrările care se pot reprezenta printr-o curbă cu un punct de inflexiune, valorile proprietății umărite depinzînd de logaritmul concentrației, să se numească titrări logaritmice [1].

În decursul titrării potențiometrice (logaritmice), variația maximă a potențialului ΔE, respectiv a citului diferențial $\frac{dE}{dV}$, care corespunde punctului de inflexiune al curbei volum-potențial, va corespunde punctului de echivalență numai în cazul reacțiilor simetrice, deci în care $\frac{m}{n} = 1$.

Raportul $\frac{m}{n} = U$ se numește factor de nesimetrie al titrării și dacă $U \neq 1$, punctul de inflexiune căruia îi corespunde volumul de inflexiune V_i, nu corespunde volumului de echivalență V_e [2]. Așadar, dacă $\frac{m}{n} = U \neq 1$, $V_i \neq V_e$ și $E_i \neq E_e$. Dacă $U > 1$, $V_i < V_e$, iar dacă $U < 1$, $V_i > V_e$ [3].

Toate aceste considerații generale asupra titrării potențiometrice sînt necesare pentru tratarea concretă a problemei determinării punctului de echivalență.

Pentru determinarea punctului de echivalență, există mai multe metode; ele pot face parte din trei grupe mari: *A*) metode instrumentale, *B*) metode grafice și *C*) metode prin calcul.

A) Metode instrumentale

În metodele instrumentale, instalația potențiometrică are rolul unui indicator care arată sfîrșitul titrării.

În, general, instalația potențiometrică de acest tip are

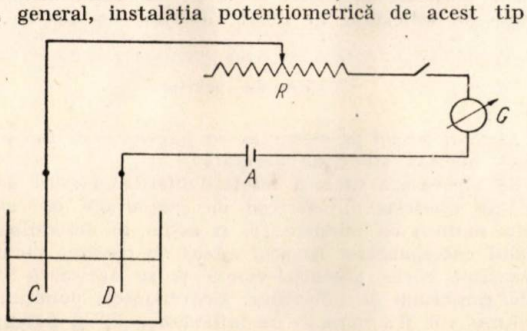


Fig. 3

C,D – electrozi; *A* – ecumulator; *R* – rezistență variabilă; *G* – galvanometru; *K* – cheie

doi electrozi care reacționează cu sensibilități diferite la variația concentrației reactanților. Schema unei asemenea instalații potențiometrice este redată în fig. 3.

În cazul intercalării unui acumulator între electrozi, se realizează de la început o diferență de potențial, o dată cu polarizarea lor.

După cum se observă metodele potențiometrice din această grupă sînt fără compensație. Electrodul, mai puțin sensibil la variația concentrației uneia dintre substanțele ce iau parte la reacție, are rolul unui electrod de comparație.

Ultimul adaos de reactiv cu care se realizează și se depășește punctul de echivalență aduce o variație bruscă a indicației instrumentului de masură; se produce deci, indicația sfîrșitului titrării.

Din această grupă fac parte următoarele metode:

1) *Metoda cu electrozi bimetalici* [4]. Drept electrozi se pot folosi o serie de perechi ca Pt-W pentru titrarea CrO_4^{2-} (Cr) + Fe^{2+} [5], titrarea MnO_4^-(Mn) + AsO_2^- [5]; perechea W-Ni pentru titrarea acizilor tari cu baze tari și invers, cum și titrarea bazelor slabe cu acizi tari [7]; perechea Pt-Ni pentru titrarea benzidinei cu nitrit prin diazotare [8].

Funcționarea unei asemenea perechi de electrozi se poate prezenta prin cele două curbe din fig. 4.

2) *Metoda cu electrozi monometalici* [9]. Deși electrozii sînt din același metal, din cauza deosebirilor în structura suprafețelor, reacționează diferit, astfel încît în vecinătatea punctului de ehivalență această diferențiere se manifestă printr-o variație bruscă a indicațiilor aparatului de măsură. Printr-un tratament potrivit al unuia sau ambilor electrozi,

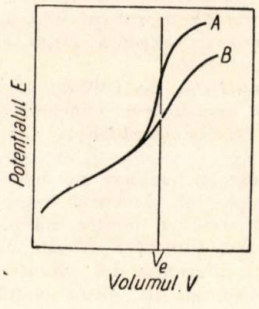


Fig. 4

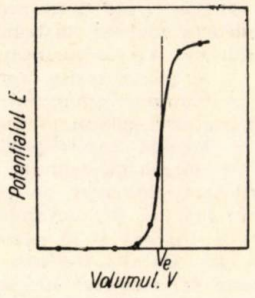


Fig. 5

diferențierea lor se poate accentua și mai mult. Astfel, perechea Pt-Pt, platinată gri, este deosebit de potrivită (platina platinată gri se obține din platină platinată neagră ținută apoi într-o flacără).

Indicațiile aparatului, în funcție de adaosul de reactiv, sînt reprezentate prin curba din fig. 5.

Funcționarea unei asemenea perechi de electrozi în principiu este identică cu aceea a unei perechi bimetalice și se poate reprezenta printr-o schemă asemănătoare aceleia din fig. 4.

Cu ajutorul perechei de electrozi Pt-Pt platinată gri, se poate urmări o serie de reacții [8], ca de exemplu Fe^{2+} + + $KMnO_4$, Fe^{2+} + $K_2Cr_2O_7$, As^{3+} + $KBrO_3$, J_2 + $Na_2S_2O_3$ etc.

Indicarea punctului de echivalență este posibilă folosind electrozi, dar cu suprafețe diferite. S-a utilizat astfel perechea de electrozi Pt suprafață mare (capsula) -Pt gri, pentru titrarea manganului cu permanganat, în mediu de HF, prin oxidare la sare de Mn^{3+} [10].

3. *Metoda punctului de nul* (*Dead-Stop*) [11]. Se lucrează cu o pereche de electrozi monometalici (de Pt), între care se stabilește o diferență de potențial de 10–15 mV, după natura reactanților, pot exista următoarele cazuri:

a) Pînă la punctul de echivalență numai un electrod este polarizat. Cu excesul de reactiv se depolarizează și acesta și astfel sfîrșitul titrării este indicat prin apariția unui curent. Indicația aparatului trece de la zero la o anumită valoare. Curba de titrare va avea, deci, aspectul din fig. 6 *a*.

Acesta este cazul titrării tiosulfatului sau arsenitului cu iod. Pînă la punctul de echivalență anodul este depolarizat de tiosulfat, respectiv de arsenit. Excesul de iod, de fapt $[J_3]^-$ (oxidant și reducător) după punctul de echivalență depolarizează și catodul, menținînd depolarizat în același timp și anodul, concomitent cu o creștere bruscă a curentului.

b) Ambii electrozi sînt depolarizaţi pînă la punctul de echivalenţă. Excesul de reactiv anulează depolarizarea numai a unuia dintre electrozi. Curba de titrare va avea, deci, aspectul din fig. 6 *b*.

Acesta este cazul titrării iodului în iodură de potasiu cu tiosulfat. Pînă la punctul de echivalenţă ambii electrozi

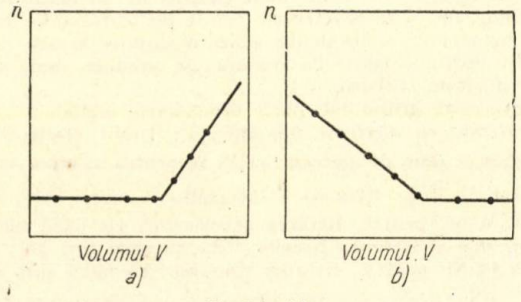


Fig. 6 (*a* şi *b*)

sînt depolarizaţi. O dată cu apariţia tiosulfatului, numai anodul va fi depolarizat şi, în consecinţă, după punctul de echivalenţă indicaţia galvanometrului va fi staţionară.

c) Ambii electrozi sînt polarizaţi pînă la punctul de echivalenţă. Prezenţa în soluţie a reactivului cu care se titrează trebuie să depolarizeze ambii electrozi, o dată cu creşterea bruscă a curentului (caz identic cu cel ilustrat de fig. 6 *a*).

Metoda Dead-Stop prezintă o serie de avantaje faţă de celelalte metode instrumentale, ceea ce explică larga ei utilizare. Aceste avantaje sînt următoarele:

— se poate sezisa apropierea punctului de echivalenţă;

— indicarea punctului final (prin modificarea concretă a indicaţiilor galvanometrului) este precisă (stabilă);

— metoda este sensibilă.

4) *Metoda diferenţială* [12]. Metoda se bazează pe determinarea diferenţei de potenţial între doi electrozi monometalici (de Pt) cufundaţi în două vase ce conţin soluţia ce se titrează şi în care s-au adăugat cantităţi diferite de reactiv. Cu alte cuvinte, se măsoară diferenţa de potenţial între doi electrozi monometalici cufundaţi în două soluţii de concentraţii diferite.

Cele două vase cu soluţia ce se titrează sînt legate cu un sifon electrolitic. Reactivul se adaugă la început numai într-unul dintre vase, după care se determină potenţialul între cei doi electrozi. Se continuă titrarea adăugînd reactiv în ambele vase.

Curbele de titrare corespunzătoare ambelor soluţii (vase) se pot reprezenta aşa cum se arată în fig. 7.

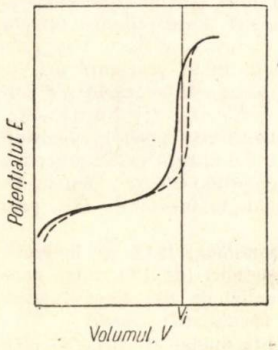


Fig. 7

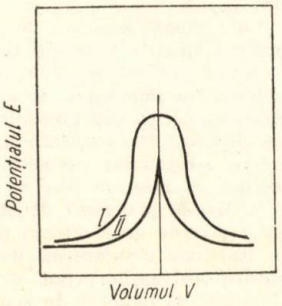


Fig. 8

După cum se vede, la sfîrşitul titrării diferenţa de potenţial între cei doi electrozi este maximă.

În fig. 8 este reprezentată curba diferenţială de titrare în coordonate $E - V$.

Curba I corespunde unei titrări, la care adaosurile de reactiv sînt mai mari decît cele pentru curba II. Maximul corespunde punctului de inflexiune de pe curba logaritmică de titrare şi va fi cu atît mai pregnant cu cît se lucrează cu adaosuri mai mici de reactiv, şi, prin urmare, exactitatea aprecierii volumului de inflexiune va creşte în aceeaşi măsură.

Titrarea diferenţială se poate efectua utilizînd un dispozitiv cu mult mai simplu [13], aşa după cum se vede în fig. 9.

La început se aspiră în pipeta *A* soluţia de titrat, astfel încît electrodul de platină din interior să fie cufundat în lichid. Se adaugă soluţia reactivului şi se măsoară diferenţa de potenţial între cei doi electrozi. Se expulzează apoi soluţia din pipeta *A* şi se spală de 3—4 ori cu soluţia din vas, după care se asipră ca în determinarea anterioară şi se adaugă din nou reactiv. Titrarea continuă apoi în acelaşi mod.

5) *Metode automate.* În ultima vreme, s-au construit aparate electronice, numite autotitratoare, care permit o determinare automată a punctului final. Variaţia bruscă a potenţialului de la sfîrşitul titrării declanşează un mecanism care închide biureta, urmînd ca apoi să se citească volumul de soluţie folosit.

Metodele instrumentale pentru determinarea sfîrşitului titrării, cele mai cunoscute şi numai principial descrise, nu epuizează toate posibilităţile în acest domeniu. Oricare ar fi însă metodele folosite, este necesar să se precizeze că pe această cale se determină în cazul cel mai bun volumul de reactiv care corespunde punctului de inflexiune şi aceasta

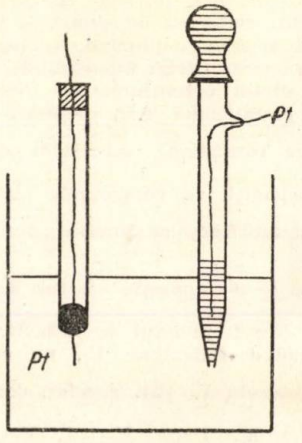


Fig. 9

numai dacă se continuă titrarea şi după variaţia maximă a indicaţiei aparatului de măsură.

În acest caz, este necesar să se traseze curba de titrare şi, prin urmare, este vorba de cazul aplicării unei metode grafice (cap. B).

Dacă titrarea se opreşte o dată cu adaosul de reactiv, care aduce variaţia maximă a indicaţiei aparatului de măsură, toate aceste metode permit stabilirea numai a volumului de reactiv cu care se depăşeşte volumul echivalenţei în cazul titrărilor simetrice, respectiv cu care se depăşeşte volumul de inflexiune în cazul titrărilor nesimetrice.

B) Metode grafice

1) *Metoda bazată pe determinarea punctului de inflexiune.* Această metodă are două variante:

a) Se efecturază titrarea folosind diferite adaosuri de reactiv. Se foloseşte un electrod de comparaţie de calomel într-un montaj cu compensaţie şi astfel se determină potenţialul corespunzător fiecărui adaos de reactiv. La urmă, se trasează curba potenţial-volum şi se apreciază vizual poziţia punctului de inflexiune. Coordonatele punctului de inflexiune vor fi: volumul de inflexiune, V_i şi potenţialul de inflexiune E_i.

Este evident că determinarea punctului de inflexiune pe această cale este însoţită de erori mari.

În tabela 1 sînt indicate datele obţinute la titrarea acidului *d*-gluconic cu NaOH [14], iar în fig. 10 se observă curba corespunzătoare trasată pentru adaosuri de reactiv de 0,5 ml.

Tabela 1

NEUTRALIZAREA ACIDULUI *d*-GLUCONIC (10 ml) CU NaOH (T = 0,009955)

NaOH ml	E mV	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	$\frac{\Delta V}{\Delta E} \cdot 10^4$
0,00	133	36	72	—
0,50	169	25	50	—
1,00	194	18	36	—
1,50	212	17	34	—
2,00	229	27	54	—
2,50	256	28	112	89
2,75	284	57	228	44
3,00	341	51	850	12
3,06	392	240	4 000	2,5
3,12	632	32	533	19
3,18	664	10	143	70
3,25	674	24	96	104
3,50	698	23	46	—
4,00	721	23	23	—
5,00	744			

Volumul de inflexiune, în acest caz volumul de echivalenţă determinat prin apreciere pe curbă este de 3,40 ml.

b) În scopul micşorării erorii de apreciere a punctului de inflexiune în jurul saltului maxim de potenţial, titrarea

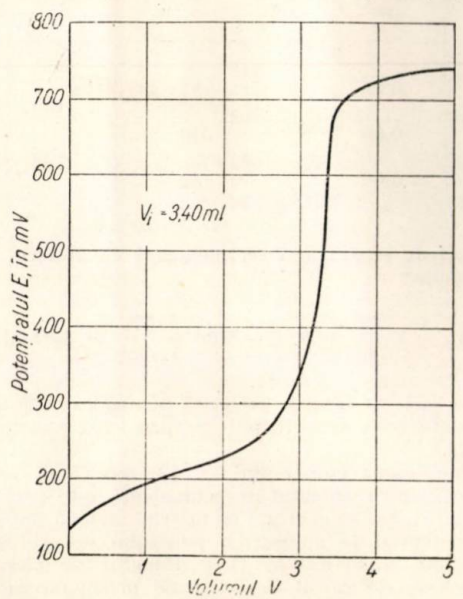


Fig. 10

se execută cu adaosuri mai mici de reactiv (0,2; 0,1 ml). Se va reprezenta grafic curba de titrare numai în acest domeniu [15]. Punctul de inflexiune, astfel determinat, va întruni evident un mai mare grad de exactitate.

În fig. 11 este reprezentată curba construită cu ajutorul datelor din tabela 1, dar numai în domeniul unde există saltul maxim de potenţial, folosind adaosuri de reactiv de 0,06 ml.

Volumul de inflexiune, în acest caz volumul de echivalenţă determinat prin aprecierea pe curbă este de 3,10 ml.

2) *Metoda curbei diferenţiale.* După această metodă folosind electrod de referinţă şi prin compensaţie, o dată titrarea efectuată, se va trasa curba de coordonate $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$.

Se prelungesc porţiunile de curbă de o parte şi de alta a punctelor corespunzătoare volumelor de reactiv între care

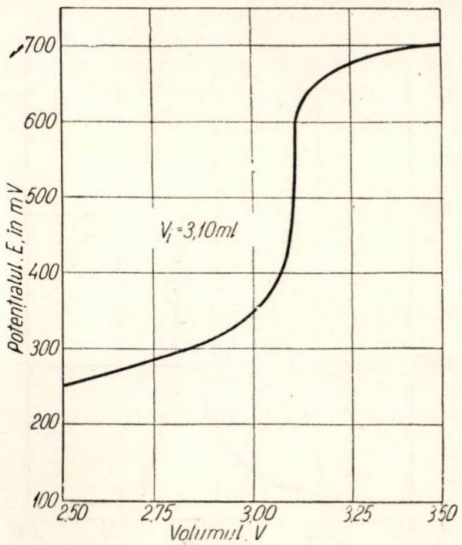


Fig. 11

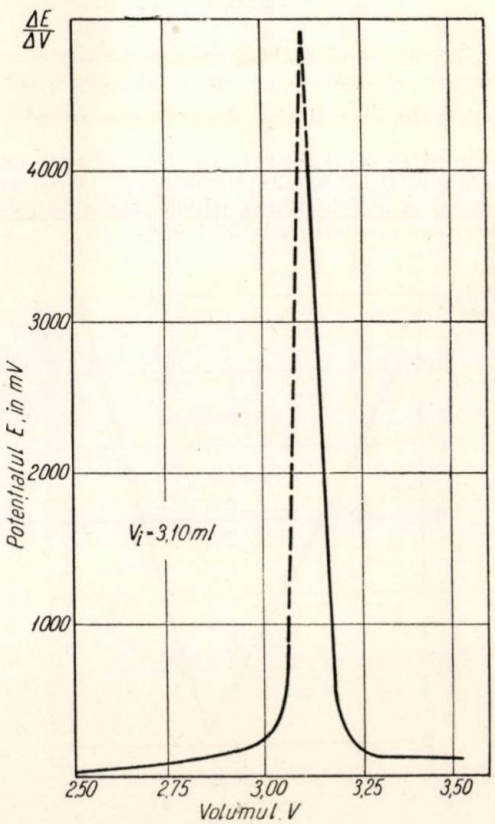


Fig. 12

este saltul maxim de potenţial până la intersecţie. Volumul, astfel determinat, corespunde punctului de inflexiune al curbei.

În fig. 12 este reprezentată curba $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$, trasată cu

ajutorul datelor din tabela 1. Volumul de inflexiune, astfel determinat, este de 3,10 ml.

O altă variantă a acestei metode este aceea în care valorile $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ se iau pe axa absciselor, la mijlocul intervalului între două adaosuri de reactiv [16]. În fig. 13 este reprezentată o asemenea curbă folosind aceleaşi date din tabela 1 ca şi pentru curba din fig. 12. Volumul de inflexiune, astfel determinat, este 3,08 ml.

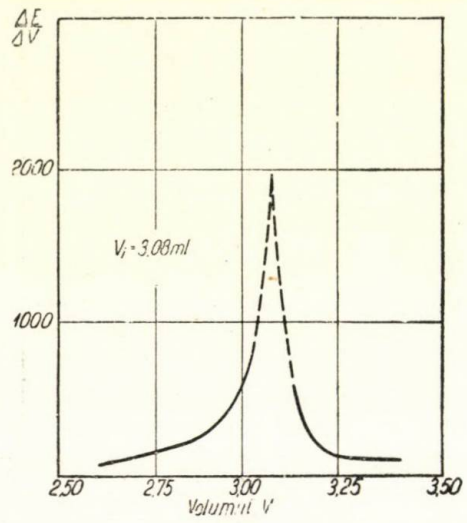


Fig. 13

Este de observat că ambele variante ale acestei metode sînt oarecum arbitrare, ca — de altfel — toate metodele de apreciere vizuală, mai ales dacă valorile cîtului $\frac{\Delta E}{\Delta V}$, vecine cu cel ce are valoarea maximă, sînt mult diferite.

Pentru a se obţine rezultate suficient de exacte, este cu totul necesar ca în vecinătatea saltului maxim de potenţial să se lucreze cu adaosuri egale de reactiv.

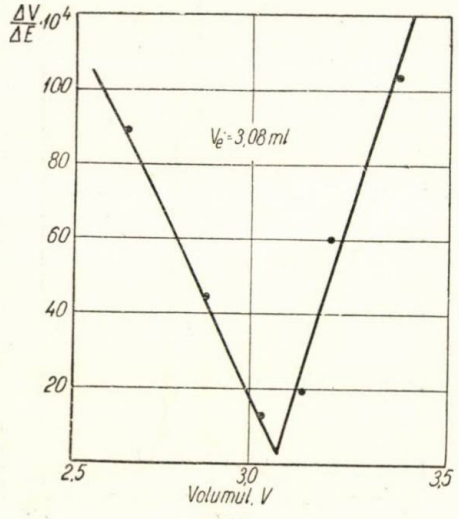


Fig. 14

3) *Metoda Gran* [17]. După această metodă, curba de titrare logaritmică cu un punct de inflexiune (coordonate E - V) se transformă în curbă liniară [1], de tipul celei conductometrice, cu un punct de intersecţie, folosind coordonatele $\frac{\Delta V}{\Delta E} - \left(V + \frac{1}{2}\Delta V \,.\, C\right)$ în care $C = \frac{\Delta V}{|V_e - V|}$.

În fig. 14, sînt prelucrate după această metodă, datele din tabela 1. Valoarea astfel determinată poate fi considerată ca fiind foarte bună, deoarece $V_e = 3{,}08 < \frac{3{,}06 + 3{,}12}{2} = 3{,}09$ ml, aşa cum — de fapt — este şi de aşteptat, întrucît $\Delta_1 > \Delta_2$.

C) Metode prin calcul

Toate metodele de determinare a punctului de echivalenţă în titrarea potenţiometrică prelucrează acele date care se pot concretiza într-o curbă cu un punct de inflexiune în sistemul de coordonate $E - V$.

1. *Metoda mediei aritmetice.* După această metodă volumul final se calculează efectuînd media aritmetică a celor două volume de reactiv adăugat, între care are loc saltul maxim de potenţial.

Astfel, în titrarea ale cărei date sînt cuprinse în tabela 1, volumul de echivalenţă va fi:

$$\frac{3{,}06 + 3{,}12}{2} = 3{,}09 \text{ ml} = V_e.$$

Este evident că metoda este numai aproximativă; eroarea de calcul va fi cu atît mai mică cu cît este mai mică diferenţa dintre volumele de reactiv adăugat, între care are loc saltul maxim de potenţial.

2) *Metoda Fenwick* [18]. Metoda se bazează pe presupunerea că, în vecinătatea punctului de echivalenţă, curba de titrare este în întregime simetrică şi că dependenţa dintre potenţial şi volumul de reactiv adăugat este de forma:

$$E = d + cV + bV^2 + aV^3.$$

Calculul se efectuează după următoarea schemă (se folosesc datele din tabela 1):

Tabea 2

V ml	ΔV ml	E mV	Δ_1	Δ_2	D
$V_1 = 3{,}00$	0,06	$E_1 = 341$	51 = D'	189	−397
$V_2 = 3{,}06$	0,06	$E_2 = 392$	240	−208	
$V_3 = 3{,}12$	0,06	$E_3 = 632$	32		
$V_4 = 3{,}18$		$E_4 = 664$			

Volumul de echivalenţă se calculează cu ajutorul următoarei formule:

$$V_e = V_2 - V\frac{D'}{D} = 3{,}06 - 0{,}06\ \frac{51}{-397} = 3{,}07 \text{ ml}.$$

Metoda este, în special, potrivită pentru cazurile nî care există variaţii mici de potenţial în apropierea punctului de echivalenţă.

Din examinarea curbei din fig. 12, rezultă că valoarea de 3,07 ml pentru volumul de echivalenţă este prea mică. De fapt, în titrarea valorificată cu această metodă sînt salturi mari de potenţial în apropierea punctului de echivalenţă.

3) *Metoda Hahn-Weiller* [19]. Punctul de plecare al acestei metode de calcul îl constituie presupunerea că la punctul de echivalenţă, variaţia saltului de potenţial este nulă. Iată care este schema de calcul după această metodă:

$\ldots\ V_2\ \ V_1\ \ V_1'\ \ V_2'\ \ \ldots$ (V = reactiv adăugat)

$E_2\ \ E_1\ \ E_1'\ \ E_2'$ (E = valorile potenţialului)

$\Delta_1\ \ \Delta_u\ \ \Delta_2$

$\Delta_I\ \ \Delta_{II}$

Δ_u este saltul maxim de potenţial şi deci Δ_1, Δ_2, Δ_3 sînt diferenţele de ordinul întîi, iar Δ_I şi Δ_{II} sînt diferenţele de ordinul doi.

Volumul corespunzător punctului de inflexiune, V_i este dat în următoarea formulă :

$$V_i = V_1 + V\frac{\Delta_I}{\Delta_I + \Delta_{II}}$$

V este adaosul de reactiv, aşadar $V_1 - V_2 = V_1' - V_1 = V_2' - V_1' = V$. Este necesar, deci, ca în jurul punctului de echivalenţă să se lucreze cu adaosuri egale de reactiv.

Dacă $\Delta_1 = \Delta_2$, aşadar în cazul în care cele două salturi de potenţial vecine cu saltul maxim sînt egale $\Delta_I = \Delta_{II}$ şi cum $\frac{\Delta_I}{\Delta_I + \Delta_{II}} = 0{,}5$ estee vident că $V_e = \frac{V_1 + V'_i}{2}$.

Dacă $\Delta_u = \Delta_2$, adică dacă cele două salturi de potenţial au valoare egală, este evident că $V_e = V_1$.

Dacă $\Delta_1 > \Delta_2$, $V_e - V_1 < V_1' - V_e$, respectiv $V_e < \frac{V_2 + V_3}{2}$ adică volumul de echivalenţă va fi mai aproape de V_2 decît de V_3.

Dacă $\Delta_1 < \Delta_2$, $V_e - V_1 > V'_1 - V_e$ adică volumul de echivalenţă va fi mai aproape de V_1'.

Prelucrînd după această metodă datele din tabela 1, se obţine următorul rezultat :

V (ml) 3,00 = V_2 3,06 = V_1 3,12 = V_1' 3,18 = V_2'

E (mV) 341 = E_2 392 = E_1 632 = E_1' 664 = E_2'

51 = Δ_1 240 = Δ_u 32 = Δ_2

189 = Δ_I 208 = Δ_{II}

$$V_i = 3{,}06 + 0{,}06\frac{189}{189 + 208} = 3{,}089 \approx 3{,}09 \text{ ml}$$

În mod cu totul riguros, această metodă este valabilă numai pentru reacţiile strict simetrice, aşa cum s-a mai amintit, adică în cazul cînd salturile de potenţial sînt egale de ambele părţi ale punctului de inflexiune al curbei. Este de notat că şi pentru reacţii simetrice, deci în care $\frac{m}{n} = 1$, salturile de potenţial de ambele părţi ale punctului de inflexiune pot fi diferite dacă electrodul indicator răspunde diferit (are o sensibilitate diferită) la variaţiile de concentraţie ale celor doi ioni ce iau parte la reacţie (a celui care se titrează şi a celui cu care se titrează). De fapt este cazul unei titrări asimetrice, deşi $m = n$. Se poate deci considera că $U \neq 1$.

Ca exemplu să se admită că $U = 1{,}5$; în acest caz în calcul trebuie să se considere Δ_2, ca atare, cu U. $\Delta_2 = 48$ şi $\Delta_{II} = 240 - 48 = 192$. Efectuînd acelaşi calcul ca mai sus, în acest caz pentru volumul de echivalenţă V_e se obţine următoarea valoare :

$$V_e = 3{,}06 + 0{,}06\frac{189}{189 + 192} = 3{,}090 \text{ ml.}$$

În cazul unei asimetrii $U = 0{,}5$, atunci $\Delta_2 = \frac{1}{u}51 = 102$, iar $\Delta_I = 138$ şi $V_e = 3{,}06 + 0{,}2\frac{138}{138 + 208} = 3{,}084$ ml.

Rezultă, deci, că pentru cazul apariţiei unei asimetrii apreciabile, din cauza sensibilităţii diferite a electrodului indicator, înainte şi după punctul de echivalenţă, valorile obţinute pentru volumul de echivalenţă diferă foarte puţin. Evident că dacă V creşte, atunci ar creşte şi diferenţa între valorile volumului de echivalenţă.

Asimetria de funcţionare a electrodului indicator se poate verifica în modul următor [20] : se ia o soluţie ce are exact aceeaşi compoziţie ca şi aceea la punctul de echivalenţă a soluţiei ce se titrează. În două porţiuni (volume) identice din această soluţie se adaugă într-o cantitate cunoscută (mică) din soluţia substanţei ce se titrează, iar în cealaltă o cantitate din soluţia cu care se titrează, astfel încît în cele două probe să avem concentraţiile molare ale celor două substanţe egale. Se determină acum valorile potenţialelor celor două soluţii, E_1 şi E_1' după ce în prealabil s-a determinat potenţialul soluţiei de plecare, E_e. Factorul de asimetrie, U, al electrodului indicator, folosit şi în general, al reacţiei ce stă la baza titrării, va fi : $\frac{|E_e - E_1|}{|E_e - E_1'|} = U$.

Pentru determinarea experimentală a factorului de asimetrie, este indicat a se efectua mai multe determinări de o parte şi de alta a punctului de echivalenţă, prin adaosuri diferite din soluţiile celor două substanţe care participă la reacţie. Este necesar să se lucreze la aceeaşi temperatură la care se efectuează şi titrarea. Final se ia media coeficienţilor de asimetrie astfel determinaţi.

Este evident că dacă se consideră factorul de asimetrie, deci dacă în calcul $\Delta_{II} = \Delta_u - U \cdot \Delta_2$, respectiv dacă $\Delta_I = \Delta_u - \frac{1}{u} \cdot \Delta_1$, se va obţine volumul de echivalenţă şi nu volumul de inflexiune.

Trebuie precizat că factorul de asimetrie poate diferi pentru aceeaşi reacţie de la titrare la titrare [21] de aceea, metoda expusă anterior duce numai la valori aproximative.

Problema determinării factorului de asimetrie pe cale experimentală chiar din datele obţinute în titrarea respectivă va fi tratată ulterior.

4) *Metoda Hahn* [22] *pentru titrări simetrice.* Aceasta este o metodă mai riguroasă, permiţînd şi calculul potenţialului la punctul de echivalenţă. Este necesar ca, în vecinătatea punctului de echivalenţă, să se folosească adaosuri egale de reactivi. Pentru calculul volumului de echivalenţă, se foloseşte următoarea formulă :

$$V_e = V_1 + \rho \cdot \Delta V,$$

în care :

V_1 este volumul de reactiv adăugat înaintea saltului maxim de potenţial ;

ΔV — adaosul de reactiv ;

ρ — un coeficient dat de următoarea formulă [21[:

$$q = \frac{\Delta_1}{\Delta_2} = \frac{\log \frac{1 + \rho}{\rho}}{\log \frac{2 - \rho}{1 - \rho}}$$

Se calculează q în funcţie de ρ numai pentru $q > 1$ (tabela 2) şi se trasează curba corespunzătoare (fig. 15), pentru a putea obţine şi valori intermediare celor calculate.

Tabela 2

ρ	0,5	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
q	4,23	3,21	2,62	2,21	1,90	1,65	1,45	1,28	1,13	1,00
τ	0,48	0,46	0,43	0,39	0,34	0,29	0,23	0,16	0,09	0

Pentru $q < 1$, se ia $\frac{1}{q} = \frac{\Delta_2}{\Delta_1}$ şi se află astfel $1 - \rho$, deci pe ρ sau se consideră $V_e = V_1' - (1 - \rho)\,\Delta V$.

Pentru datele din tabela 1, se obţine următorul rezultat : $q = \frac{51}{32} = 1{,}60$; $\rho = 0{,}31$ şi $V_e = 3{,}06 + 0{,}06 \cdot 0{,}31 = 3{,}0789 \approx 3{,}08$ ml.

Întrucît $\Delta_1 > \Delta_2$, rezultă că $V_e < \frac{V_1 + V_1'}{2}$ şi prin urmare, rezultatul obţinut după această metodă, adică 3,079 este corect şi deci mai bun decît cel obţinut după metoda Hahn-Weiller.

Pentru calculul potențialului corespunzător volumului de echivalență se pleacă de la următoarele relații:

I. Dacă $q > 1$, deci dacă $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$: $\tau = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\Delta_1} =$

$$= \frac{\log \frac{1-\rho}{\rho}}{2 \log \frac{1+\rho}{\rho}} \text{ și } \varepsilon_2 + \varepsilon_1 = \Delta_u,$$

în care:

$$\varepsilon_1 = E_e - E_1,$$
$$\varepsilon_2 = E_1' - E_e.$$

Final se obține:

$$\varepsilon_2 = 0{,}5\ \Delta_u + \tau\Delta_1 \text{ și}$$
$$E_e = E_1' - \varepsilon_2,$$

respectiv $E_e = E_1 + \varepsilon_1$.

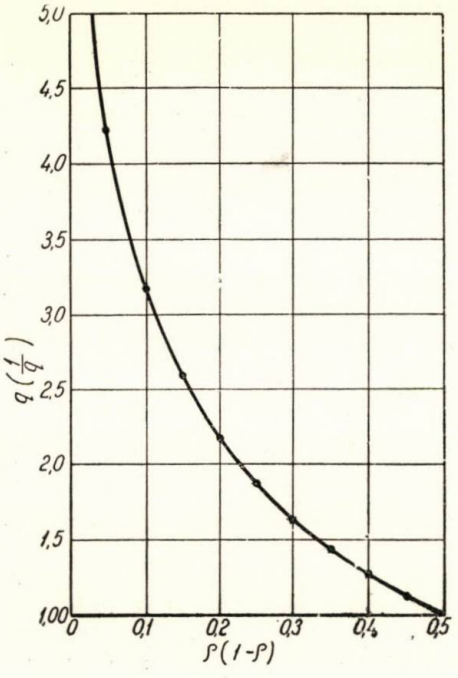


Fig. 15

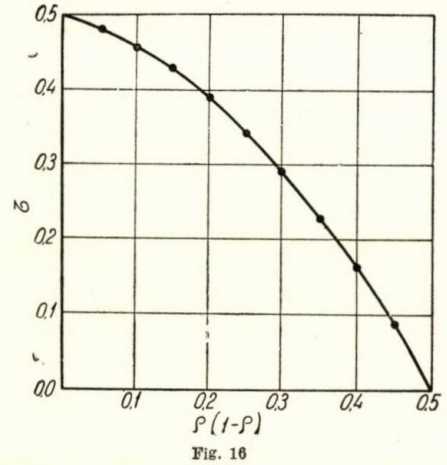


Fig. 16

Se calculează τ în funcție de ρ (tabela 2) și se trasează curba corespunzătoare (fig. 16), pentru a putea obține și valori intermediare celor calculate.

În cazul titrării, ale cărei date sînt cuprinse în tabela 1, se obțin următoarele rezultate:

$$q = \frac{51}{32} = 1{,}60;\ \rho = 0{,}31 \text{ și } \tau = 0{,}28\ \ \varepsilon_2 = 0{,}5 \cdot 240 -$$
$$- 0{,}28 \cdot 51 = 134{,}3 \text{ mV}.\ E_e = 632 - 134{,}3 = 497{,}7 \text{ mV}.$$

Deoarece $\Delta_1 > \Delta_2$, rezultă că $E_e < \frac{E_1 - E_1'}{2} <$

$$< \frac{392 + 632}{2} < 512 \text{ mV}.$$

Prin interpolare liniară, s-ar fi obținut

$$\varepsilon_1 = \frac{(V_e - V_1) \cdot 240}{V} = \frac{0{,}0186 \cdot 240}{0{,}06} = 74{,}4 \text{ mV și}$$

$E_e = 392 + 74{,}4 = 466{,}4$ mV.

II. Dacă $q < 1$, deci dacă $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$, se folosesc următoarele relații:

$$\tau = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\Delta_2} = \frac{\log \frac{1-(1-\rho)}{(1-\rho)}}{2 \log \frac{1+(1-\rho)}{(1-\rho)}} \text{ și } \varepsilon_2 + \varepsilon_1 = \Delta_u.$$

Prin urmare $\varepsilon_1 = 0{,}5\Delta_u + \tau\Delta_2$ și $E_e = E_1 + \varepsilon_1$, respectiv $E_e = E_1' - \varepsilon_2$.

Condiția de valabilitate a acestui procedeu este ca V_1' să fie suficient de departe de V_e. Dacă această condiție nu va fi îndeplinită sau se consideră pentru calcul adaosuri (ΔV) mai mari, sau se va repeta titrarea cu alte adaosuri, astfel încît V_e să nu fie prea aproape de V_1' sau de V_1, deci astfel încît q să nu fie prea mare (Δ_1) să nu difere prea mult de (Δ_2).

5) *Metoda Hahn-Frommer* [23] *pentru titrări asimetrice.* Toate procedeele discutate pînă acum permit determinarea punctului de inflexiune, care pentru titrările simetrice, coincide cu punctul de echivalență. Aplicarea acestor procedee și pentru rezultatele unei titrări asimetrice va permite calculul punctului de inflexiune, V_i.

Pentru determinarea volumului de echivalență, ar exista posibilitatea calculului diferenței $V_i - V_e$ [24].

În general, acest calcul se bazează pe o relație de forma:

$$V_i - V_e = \varphi\,(V_0,\ V_i,\ C_0,\ C_r,\ K,\ m,\ n,\ U),$$

în care:

V_0 este volumul inițial;

V_i — volumul de inflexiune ce se poate determina folosind una dintre metodele descrise (de preferat metoda Hahn);

C_0 — concentrația inițială a soluției ce se titrează și care se determină folosind V_i;

C_r — concentrația reactivului cu care se titrează;

K — constanta de echilibru (produsul de solubilitate) ce se poate cunoaște sau determina chiar din datele titrării;

m, n și U — semnificațiile cunoscute.

Este de semnalat faptul foarte important că U nu are totdeauna valoarea teoretică, adică $\frac{m}{n}$, depinzînd foarte mult de condițiile de lucru.

În consecință, acest procedeu nu se poate aplica pentru calculul diferenței $V_i - V_e$, adică al volumului de echivalență. Este absolut necesar ca factorul de asimetrie U să fie cunoscut chiar pentru condițiile de lucru.

Pentru determinarea factorului de asimetrie chiar din datele obținute în decursul titrării, se pleacă de la noțiunea de puncte echivalente. Pe curba de titrare, de o parte și de alta a punctului de echivalență, două puncte sînt echivalente dacă în aceste stadii ale titrării concentrațiile reactanților

sînt egale, de exemplu, în Cl^- și Ag^+, sau dacă raportul concentrațiilor lor, luînd în considerare și produsele de reacție, este egal (reacții redox), de exemplu:

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \text{ și } \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

În mod cu totul general, deci condiția de echivalență va fi următoarea:

$$\frac{[red_2]}{[ox_2]} = \frac{[ox_1]}{[red_1]}.$$

Deoarece $\frac{[red_2]}{[ox_2]} = \frac{[ox_1]}{[red_1]}$, rezultă $\log \frac{[red_2]}{[ox_2]} = \log \frac{[ox_1]}{[red_1]} = A$; se consideră $0{,}058\ A = B$.

Pentru o anumită valoare a acestor raporturi, potențialele vor fi E_n și E_m, adică:

$$E_n = E_{0_2} - \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[red_2]}{[ox_2]} = E_{0_2} - \frac{B}{n}, \text{ respectiv}$$

$$E_m = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{m} \log \frac{[ox_1]}{[red_1]} = E_{0_1} + \frac{B}{m}.$$

La punctul de echivalență pentru potențial există expresia cunoscută:

$E_e = \frac{mE_{0_1} + nE_{0_2}}{m+n}$. Se face raportul între diferențele de potențial de la cel de echivalență la cele două puncte corespunzătoare punctelor echivalente:

$$\frac{E_e - E_n}{E_m - E_e} = \frac{\frac{mE_{0_1} + nE_{0_2}}{m+n} - E_{0_2} + \frac{B}{n}}{E_{0_1} + \frac{B}{m} - \frac{mE_{0_1} + nE_{0_2}}{m+n}} =$$

$$= \frac{\frac{m(E_{0_1} - E_{0_2})}{m+n} + \frac{B}{n}}{\frac{n(E_{0_1} - E_{0_2})}{m+n} + \frac{B}{n}} = \frac{m}{n} = U$$

Iată, așadar, un rezultat important: raportul între diferențele de potențial de la punctul de echivalență la punctele echivalente este tocmai coeficientul de asimetrie al titrării.

Practic, se procedează în modul următor: se trasează curba de titrare și, prin încercări succesive, se ia o asemenea valoare a unui potențial (aproape de cel de echivalență) încît să satisfacă relația:

$\frac{E_e - E_n}{E_m - E_e} = U$, adică raportul să aibă practic aceeași valoare pentru diferite valori ale lui E_n și E_m.

Se așază datele obținute la o titrare asimetrică în imediata vecinătate a saltului maxim de potențial în modul următor:

$(Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-})$

V_3	V_2	V_1	V_e	V_1'	V_2'	V_4
10,2	10,3	10,4		10,5	10,6	10,7
547	570	630		785	828	879
E_3	E_2	E_1		E_1'	E_2'	E_3'
		60	155	41		
		Δ_1	Δu	Δ_2		

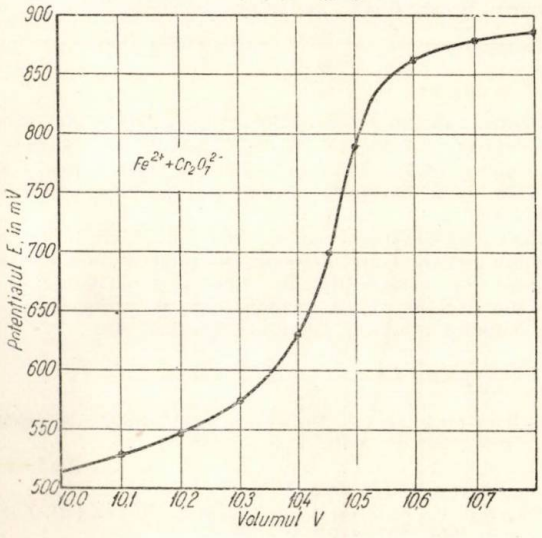


Fig. 17

Pentru punctele echivalente se poate scrie:

$[Fe^{2+}] = V_e - V$; $[Fe^{3+}] = V$; $[Cr_2O_7^{2-}] = U(V' - V_e)$;

$[Cr^{3+}] = UV_e$,

$\frac{V_e - V}{V} = \frac{V' - V_e}{V_e}$, de unde $V_e^2 = V \cdot V'$

Se calculează acum punctele echivalente V' de după punctul de echivalență considerînd că $V_e = \frac{V_1 + V_1'}{2} =$ $= 10{,}45$. Rezultă următorul șir

V (ml)	10,3	10,4	10,5	10,6
E (mV)	570	630	785	823

Valorile V' calculate sînt identice cu cele experimentale. În cazul cînd valoarea pentru V' calculat cu ajutorul formulei $V' = \frac{V_e^2}{V}$ n-ar fi coincis cu valorile experimentale, valorile potențialelor corespunzătoare s-ar fi luat de pe curba de titrare.

Tabela 3

V	10,3		10,4		10,5		10,6	U	
E	570		630		785		828		
ΔE (750)		180		120 35		78		3,43	2,31
ΔE (735)		165		105 50		93		2,10	1,77
ΔE (730)		160		100 55		98		1,82	1,63
ΔE (725)		155		95 60		103		1,58	1,51

Se recomandă să se calculeze punctele echivalente și de dinaintea punctului de echivalență $V = \frac{V_e^2}{V}$, folosind punctele experimentale de după punctul de echivalență. În cazul de față, operația n-ar fi avut sens, deoarece s-ar fi obținut valori identice cu cele experimentale.

În tabela 3 sînt indicate valorile U calculate pentru ipoteze în ce privește valoarea lui E_e și anume: 750, 735, 730 și 725 mV.

Pentru U se poate considera satisfăcătoare media celor două valori calculate pentru ipoteza $E_e = 725$. Rezultă deci, că Δ_2 va fi $1{,}55 \cdot 41 = 64$.

În acest caz: $\frac{1}{q} = \frac{64}{60} = 1{,}07$; $1 - \rho = 0{,}47$;

$$\tau = 0{,}05;\ V_e = 10{,}5 - 0{,}47 \cdot 0{,}1 = 10{,}453 \text{ ml.}$$

Pentru calculul potențialului la punctul de echivalență, se consideră $\varepsilon_1 = 0{,}5\ \Delta_u + (\tau \cdot \Delta_2) = 77{,}5 + 0{,}05 \cdot 64 = 80{,}7$ mV, iar $E_e = 630 + 80{,}7 = 710{,}7$ mV, adică o valoare foarte apropiată de aceea folosită la calculul coeficientului de asimetrie (725 mV).

Fără a epuiza problema, se vede, totuși, că există destul de multe metode pentru determinarea punctului de inflexiune, respectiv de echivalență, în titrarea potențiometrică. În laborator trebuie aleasă metoda, care se pretează cel mai bine scopului urmărit: rapiditate, precizie etc.

Bibliografie

1. Charlot G. și Bézier D., *Analyse quantitative minerale*, 3e edit. Paris, 1955, p. 16.
2. Hahn F. L., Frommer M. și Schulze R. *Phys. Ch. 133*, 392, 1928.
3. Hahn F. L., Frommer M. și Schulze R. *Z. phys. Ch. 133*, 392, 1928.
4. Hosteter J. C. și Roberts H. S., *J. Amer. Chem. Soc. 41*, 1337, 1919.
5. Kitarov P. I., *J. prikl. himii 6*, 1159, 1933.
6. Hlopin N. I., *Z. anal. Ch. 102*, 263, 1935.
7. Furman N. H. și Low G. W., jr. *J. Amer. Chem.* Soc. *55*, 1310, 1933.
8. Atanasiu I. A. și Velculescu A. I., Ber. *65*, 1080, 1932.
9. Müller E., Kogert H., *Z. phys. Ch.* (A) *136*, 437, 1928.
10. Sandved K. și Backer J., citat după *W. Böttger*, p. 646.
11. Foulk C. W. și Bawden, *J. Amer. Chem. Soc. 48*, 2045, 1926.
12. Cox D. C., *J. Amer. Chem. Soc. 47*, 2138, 1925.
13. Hal N. F., Jensen M. A. și Bäckström I. E. *J. Amer. Chem. Soc. 50*, 2217, 1928.
14. Liteanu C., Studii și cercetări științifice (Filiala Cluj, Academia R.P.R.) *3*, 78, 1952.
15. Kilpi S., *Z. phys. Ch.* (A) *173*, 439, 1935.
16. Hostetter J. C., și Roberts H. S., *J. Amer. Chem. Soc. 41*, 1341, 1919.
17. Gran G., C. 1951, I, 1501.
18. Fenwick Fl., *Ind. and Eng. Chem. Analyt.* Ed. *4*, 144, 1932.
19. Hahn F. L. și Weiller G., *Z. anal. Ch. 69*, 417, 1926.
20. Böttiger W., *Physikal Methoden der anal. Chemie*, III. Teil, 1930, p. 596.
21. Hahn F. L. și Frommer M., *Z. phys. Ch. 127*, 42, 1927.
22. Hahn F. L., *Z. anal. Ch. 87*, 263, 1931.
23. Hahn F. L. și Frommer M., *Z. Phys. Ch. 127*, 12 1927.
24. Murgulescu I. G. și Drăgulescu C., *Z. phys. Ch.* (A), *185*, 375, 1939.

CRONICĂ

COOPERARE INTERNAȚIONALĂ ÎN DOCUMENTARE

Încurajat la început de UNESCO și apoi de Uniunea Internațională de fizică pură și aplicată, Colegiul Internațional a Uniunii Științifice a organizat în 1949 un Colegiu Internațional de conspectare pentru fizică. În 1954, după recomandarea Uniunii Internaționale de Chimie pură și aplicată, cîmpul de activitate al colegiului a fost extins, incluzînd și chimia. Acest colegiu a început să fie cunoscut sub numele de ICSU Abstracting Board.

Au fost alese ca jurnale membre pentru chimie: Referativnii Himia Jurnal, pentru limba rusă, Bulletin Signalétique pentru limba franceză, Chemical Abstracts pentru limba engleză și în sfîrșit Chemisches Zentralblatt pentru limba germană. Fiecare jurnal este reprezentat prin editorul său.

Conspectarea multilaterală și serviciul de indexe este într-o oarecare măsură o întreprindere internațională. C.A. conspectează revistele ce apar în 85 de state, are reședințe de conspectare în 34 din acestea, cu zeci de conspectori, și este folosit în toată lumea. Avînd în vedere scopul lui internațional, apare oportună o cooperare internațională.

Una dintre măsurile practice luate de colegiu a fost organizarea primirii pe calea aerului a celor mai importante jurnale, imediat după corectarea primelor copii tipărite; s-au primit astfel cele mai importante jurnale chimice rusești cu două luni înainte ca ele să apară în librării.

Dacă nu este greu pentru revistele de referate să obțină jurnalele științifice ce apar în mod regulat, publicațiile ce apar neregulat prezintă o problemă. De exemplu, o colecție de lucrări prezentate la un simpozium oarecare durează cîtva timp pînă se tipăresc. Prin colegiu, obținerea acestor publicații se face mult mai prompt, fiecare acționînd pentru publicațiile din țara sa.

Abrevierile denumirilor jurnalelor utilizate de C.A. și tipărite în listele periodice abstractizate, au fost adoptate ca standard la ultima adunare a colegiului. Adunările anuale ale editorilor membri ai colegiului dau prilejul unui schimb de experiență, cu schimburi avantajoase de informații pentru toți. Subiecte ca: tipărirea, transmiterea și mecanizarea, prezintă interes reciproc. În anul 1958, adunarea anuală a editorilor membri ai colegiului, va avea loc în clădirea lui Chemical Abstracts de la Universitatea din Ohio.

★

În cadrul Consiliului Central A.S.I.T. s-a constituit în ședința din 21 martie 1958, o comisie de coloristică.

Din această comisie fac parte specialiști din cadrul industriei chimice și industriei ușoare, care se ocupă cu sinteza și aplicarea coloranților.

La ședință au participat membrii din secția de chimie și industria ușoară.

În urma discuțiilor purtate, s-a hotărît că această comisie va activa în cadrul secției de industrie ușoară.

Colectivul acestei comisii este format din următorii tovarăși: ing. *Călin Carol*, ing. *Cîmpeanu Mihail*, ing. *Eisler Andrei*, ing. *Fleischer Max*, ing. *Dinescu Mihai*, ing. *Hristea Nicolae*, ing. *Iancovici Adolf*, ing. *Lupan N.*, *Dr. Roman V.*, ing. *Solomon Alexandru*.

Comisia și-a propus să contribuie la rezolvarea problemelor legate de fabricarea și aplicarea coloranților prin: discuții tehnice, simpozioane, conferințe, articole la Revista de Chimie și Industria Ușoară.

Comisia se va ocupa de asemenea, de pregătirea materialelor și de participarea la manifestațiile asociațiilor similare din țările prietene. S-a propus ca în activitatea pe care o va desfășura să dezbată probleme ca:

— *Normativul de rezistențe minimale pe diferite articole* (prima discuție articole de bumbac, va fi prezentată de tov. ing. *Eisler*) — luna mai 1958.

— *Vopsirea unor clase de articole de bumbac cu unele clase de coloranți* — iunie 1958.

Comisia de coloristică stă la dispoziția tuturor membrilor A.S.I.T., prin specialiștii săi, cu consultații în domeniul sintezei și aplicării coloranților.

Întrebările adresate comisiei, vă rugăm a le trimite Consiliului Central A.S.I.T. din Calea Victoriei 120, secția Industria Ușoară.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Analitică

UN NOU REACTIV PENTRU FENOLI

Se recomandă pentru determinarea rapidă colorimetrică a fenolilor, 1-fenil-2, 3-dimetil-4-amino-pirazolona (5). Soluției de analizat i se adaugă la pH = 7,0 fericianură de potasiu și soluție de amoniac și coloratia roșie formată se compară cu o soluție de fenol de o concentrație cunoscută, care a fost tratată la fel. Reacția poate fi executată și în soluții de săruri.

Prezența sărurilor de fier deranjează, deoarece ele formează cu reactivul o coloratie albastră. Coloratia roșie este cauzată de formarea unui compus chinoniminic.

06—3—027

EXTRACȚIA HALOGENURILOR METALELOR CU CICLOHEXANONA

Ciclohexanona este un solvent foarte adecvat pentru extracția metalelor din soluții apoase, care conțin ioduri. În prezența unui mic exces de iodură, se pot separa, cu un efect de separare foarte bun, indiu de galiu, precum și zinc de cadmiu. Ciclohexanona este puțin volatilă și ieftină, ceea ce este un avantaj. Este interesantă solubilitatea iodurilor greu solubile în ciclohexanonă. Iodura de argint se dizolvă, de exemplu la un exces de patru molecule de iodură. Extracția poate să aibă loc în mediu neutru, acid sau alcalin. Solubilitatea bromurilor și a clorurilor în ciclohexanonă seamănă cu solubilitatea acestor compuși în cetone alifatice. Această solubilitate poate fi folosită la titrări fotometrice. De exemplu se formează un compus roșu, $LiCuCl_3$, prin dizolvarea clorurii cuprice și a clorurii de litiu în ciclohexanonă. Formula acestui compus a fost dovedită prin titrare conductometrică și fotometrică. Din cauza lipsei de stabilitate a clorurii cuprice în solvenți organici, se recomandă utilizarea azotatului cupric sau a percloratului cupric la titrări fotometrice de litiu.

06—3—028

SEPARAREA CANTITATIVĂ A BISMUTULUI DE URANIU

Avînd în vedere importanța sistemului de reactor nuclear cu combustibil atomic de metal lichid, care întrebuințează o soluție de uraniu în bismut, s-a cercetat posibilitatea de separare a bismutului de cantități mici de uraniu și determinarea cantitativă a uraniului separat. S-a constatat că bismutul se poate separa sub formă de sulfură dintr-o soluție apoasă, cu ajutorul tioacetamidei, fără pierderi de uraniu, care este prezent în cantități de micrograme.

Aliajul de bismut-uraniu se dizolvă în acid azotic concentrat, obținîndu-se o soluție cu un conținut de circa 100 mg bismut pe ml. Se analizează o cantitate de soluție, care conține aproximativ 200 mg bismut. Aceasta se diluează cu acid azotic 2 molar pînă la 75 ml, se încălzește la 50—60°C și i se adaugă, sub agitare, o soluție de tioacetamidă 5%. După terminarea reacției, precipitatul se filtrează, se spală cu apă și apoi filtratul care conține uraniul se evaporă pînă la sicitate. Reziduul se dizolvă într-o cantitate cît mai mică de acid azotic concentrat, se completează pînă la 100 ml, se pipetează 1 ml din această soluție și se determină conținutul de uraniu cu ajutorul unui contor, în comparație cu o soluție standard de ^{233}U.

06—3—029

DETERMINAREA MELAMINEI ÎN PREZENȚA GUANIDINEI

La fabricarea melaminei se formează în cantități mici guanidina, guaniluree, diciandiamidă, amelidă și amelină. Prin precipitare într-o soluție de acid acetic 50% cu o soluție apoasă saturată de acid picric, la 5°C, melamina se precipită împreună cu guanidina. S-a observat însă, că prin respectarea prescripțiilor de mai jos, melamina poate fi precipitată cu acid picric, fără coprecipitarea guanidinei.

O mostră de circa 10 g melamină brută, fin măcinată, se introduce într-un pahar de 250 ml, se adaugă 150 ml apă, se încălzește la fierbere timp de 30 de minute sub agitare continuă și se filtrează. Soluția filtrată se introduce într-un balon cotat și se completează pînă la 250 ml. La 10 ml din această soluție se adaugă, într-un pahar de 250 ml, 15 ml apă distilată, 25 ml acid acetic glacial și se încălzește pînă la fierbere. În acest moment se introduc, sub agitare, 150 ml soluție apoasă concentrată de acid picric și se încălzește la fierbere mai departe. Dacă se formează în acest stadiu al analizei cristale aciforme fine pe picrat de melamină, atunci trebuie să fie luată o parte alicotă mai mică din soluția analitică; dacă nu s-a format nici un precipitat, soluția se răcește pînă la 30°C, se filtrează printr-un filtru de sticlă poroasă, precipitatul se spală cu cantități mici de apă distilată caldă și apoi cu 10 ml eter, se usucă la 105°C și se cîntărește. Volumul filtratului se notează, pentru a putea calcula o corectură pentru solubilitatea picratului de melamină în apă.

Într-o variantă a acestei metode, guanidina se elimină întîi din soluție, prin precipitare cu acid picric în soluție amoniacală și apoi se determină melamina sub formă de picrat, prin precipitare în soluție acidă.

Separarea melaminei se mai poate realiza prin extracția melaminei cu ajutorul sodei caustice la fierbere. Soluția filtrată se ține timp de 3—4 ore la temperatura de 5°C și apoi melamina precipitată se filtrează, se spală și se cîntărește, aplicînd o corecție pentru solubilitatea melaminei în apă.

06—3—030

REACȚIE SENSIBILĂ PENTRU DETERMINAREA COMPUȘILOR ORGANO-FOSFORICI

S-a găsit o reacție de culoare foarte sensibilă pentru compușii organo-fosforici, care poate servi la determinarea cantitativă a acestora. Compușii de fosfor organici pot fi reduși cu ajutorul unei soluții eterice de hidrură de litiu-aluminiu, formîndu-se fosfină. Vaporii de fosfină colorează în galben hîrtia impregnată cu azotat de argint sau cu clorură de aur. Prin fotometrarea coloratiei hîrtiei, se poate determina cantitativ compusul de fosfor organic respectiv.

Cu ajutorul acestei metode, se pot determina cantități de micrograme compus de fosfor organic, pe cînd compușii de fosfor anorganici aproape nu reacționează de loc.

06—3—031

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Stiri din U.R.S.S

Zăcăminte bogate de petrol au fost descoperite în ultimii doi ani în regiunea Tsetşen — Inguş (Caucaz) în apropierea localităţilor Carabulac şi Acialukov, a căror producţie, deşi abia la început, depăşeşte cu mult producţia sutelor de sonde vechi de la exploatările din Groznîi. Noile zăcăminte petrolifere se întind de-a lungul masivului Sunghanski, pe o distanţă de 70 km şi prin punerea lor în exploatare, producţia de ţiţei a Uniunii Sovietice va creşte simţitor în anii următori.

*

Un puternic centru pentru gazeificarea subterană a cărbunilor se construieşte acum la periferia oraşului Kamensk, în regiunea Rostov. Prepararea cărbunilor pentru gazeificare se face fără să se recurgă la săparea de galerii, ci cu ajutorul unui sistem de puţuri verticale şi înclinate. Pentru primul generator subteran de gaze au fost forate 11 puţuri înclinate, de 150 m adîncime fiecare, cum şi patru puţuri verticale pentru aprinderea cărbunilor în zăcămînt. Pentru cel de al doilea generator de gaze, lucrările se desfăşoară cu multă febrilitate. Cînd cele două generatoare pentru gazeificarea subterană a cărbunilor vor intra în funcţiune în plină capacitate (trim. IV. 1959), întreprinderile din oraşul Kamensk vor dispune de o producţie de 365 milioane m^3 gaze, care vor înlocui anual o cantitate de cărbune echivalentă cu 150 000 t antracit, care se aduce acum din alte regiuni. În anii următori, capacitatea de gazeificare subterană a cărbunilor din bazinul Donului se va extinde la dublu, oraşul Kamensk urmînd să primească zilnic două milioane de m^3/zi.

*

Institutul de cercetări petrolifere al Academiei de Ştiinţe a Uniunii Sovietice a pus la punct o nouă metodă catalitică, deosebit de economică pentru obţinerea alcoolilor metilic, etilic şi propilic din oxid de carbon şi hidrogen obţinute la rîndul lor din gazele de rafinărie. Metoda preconizată foloseşte catalizatori solizi peste care amestecul celor două gaze este trecut la o presiune de aproximativ 200 at şi la temperaturi vari nd între 320 şi 350°C. Dintr-un metru cub de gaze de sinteză se obţin 90 g produse de reacţie. Importanţa economică a metodei constă tocmai în faptul că materiile prime folosite sînt gazele reziduale ale rafinăriilor.

* * *

Stiri din R. Cehoslovacă

Institutul de cercetări pentru răşini sintetice şi lacuri de la Pardubin a pus la punct un nou tip de răşină sintetică, destinată fabricării produselor pelicu-logene. Noul produs este un compus organo-metalic al aluminiului, care, prin structura sa, prezintă oarecare asemănări cu siliconii şi titanaţii, iar în ceea ce priveşte proprietăţile sale, el poate fi utilizat la fabricarea lacurilor rezistente la temperaturi înalte (pînă la 600°C).

* * *

Ştiri din R.P.F. Iugoslavia

Pe linia valorificării chimice a lemnului, pentru care R.P.F. Iugoslavă dispune de rezerve mari, în afară de distilăriile care asigură o producţie de metanol, formaldehidă, acid acetic şi acetonă, există şi cinci uzini producătoare de terebentină şi colofoniu, o fabrică de tananţi de extracţie, cum şi numeroase fabrici de hîrtie şi celuloză a căror dezvoltare rapidă în anii de după război au permis atingerea — în 1955, considerat ca an de primă etapă de dezvoltare — a unei producţii de 72 000 t hîrtie şi carton şi de 55 000 t celuloză.

*

Metalurgia metalelor neferoase este una din cele mai vechi ramuri industriale ale Iugoslaviei, datorită existenţei unor importante zăcăminte de minereuri. În ceea ce priveşte minereurile de cupru, acestea se află în Slovenia (Skofia), în Serbia (Bor, Maidanpek), în Bosnia Macedonia şi Muntenegru. Deşi în perioada de după război, extracţia minereurilor de cupru a crescut considerabil, (1 477 000 t în 1955 faţă de 984 000 t în 1939), producţia de cupru brut a scăzut de la 41 600 t în 1939 la 30 300 t în 1954, respectiv la 28 300 t în 1955, datorită scăderii conţinutului în cupru al minereurilor din regiunea Bor de la 5% la sub 3%. Abia în ultimul an, prin punerea în exploatare a unor noi mine în regiunea Maidanpek, producţia de cupru brut a început să se redreseze.

În ceea ce priveşte afinarea electrolitică a cuprului brut, înaintea războiului numai o mică parte din producţia de cupru se prelucra în ţară (12 000 t în 1939), cea mai mare parte fiind exportată ca atare. În ultimii ani însă, prin construirea la Bor a unei noi instalaţii pentru afinarea electrolitică a cuprului, producţia acestuia a crescut, atingînd 27 000 t în anul 1954.

În ceea ce priveşte minereurile de plumb şi de zinc, acestea se află situate în special în Serbia, în munţii din regiunea Kopaonik unde se exploatează. În anii de după război, producţia acestor minereuri a sporit necontenit, atingînd în anul 1955 1,6 milioane tone, faţă de 775 000 t în anul 1939. În paralel cu intrarea în funcţiune de noi mine, au fost puse în funcţiune şi noi instalaţii de înnobilare la Leţ, Novi Brod, Ianev şi Veliki Maidan. Ca urmare a creşterii producţiei de minereuri, producţia acestor metale a crescut în mod corespunzător, atingînd 76 000 t plumb rafinat în anul 1955, faţă de 10 700 t în anul 1939 şi 13 800 t zinc, faţă de 4 900 t în aceeaşi perioadă.

În ceea ce priveşte producţia de aluminiu, R.P.F. Iugoslavă deţine mari rezerve de bauxită, al cărei conţinut mediu în oxid de aluminiu variază între 50 şi 55%. Cele mai mari zăcăminte de bauxită sînt situate pe coasta Dalmaţiei, în Muntenegru şi în Herţegovina, rezervele totale fiind evaluate la peste 100 de milioane tone. Extracţia de bauxită a crescut relativ puţin în anii de după război, de la 719 000 t în anul 1939, la 791 000 t în anul 1955, datorită dificultăţilor legate de desfacerea ei pe piaţa mondială, consumul intern de bauxită fiind relativ mic. Producţia de aluminiu a crescut de la 1 800 t în anul 1939, la 3 500 t în anul 1954, cînd a intrat în funcţiune o nouă fabrică de aluminiu, la Kidricev, cu o capacitate de producţie de 15 000 t/an. Datorită acestui fapt, producţia de aluminiu a crescut la 11 500 t în anul 1955, respectiv la 14 700 t în anul 1956. Pentru sporirea continuă a producţiei de aluminiu, s-a început din anul trecut, cu ajutorul Uniunii Sovietice şi a Republicii Democrate Germane, construirea unui mare combinat de aluminiu, care într-o primă etapă, în anul 1964, va dispune de o capacitate de producţie de 50 000 t/an. Pentru asigurarea energiei electrice necesare acestui combinat se construiesc mai multe hidrocentrale, printre care cea de la Perucica, cu o producţie anuală de 2 miliarde de kWh şi cea de la Komarnica, cu o producţie anuală de 5 milioane de kWh. În ce priveşte bazele de materii prime necesare acestui combinat, rezervele de bauxită recent prospectate la Niksic sînt suficiente pentru 130 de ani.

În ceea ce priveşte producţia de mercur, aceasta a atins în anul 1955 500 t, faţă de 378 t în anul 1939, din care cea mai mare parte este destinat exportului, Iugoslavia deţinînd un loc important pe piaţa internaţională a mercurului.

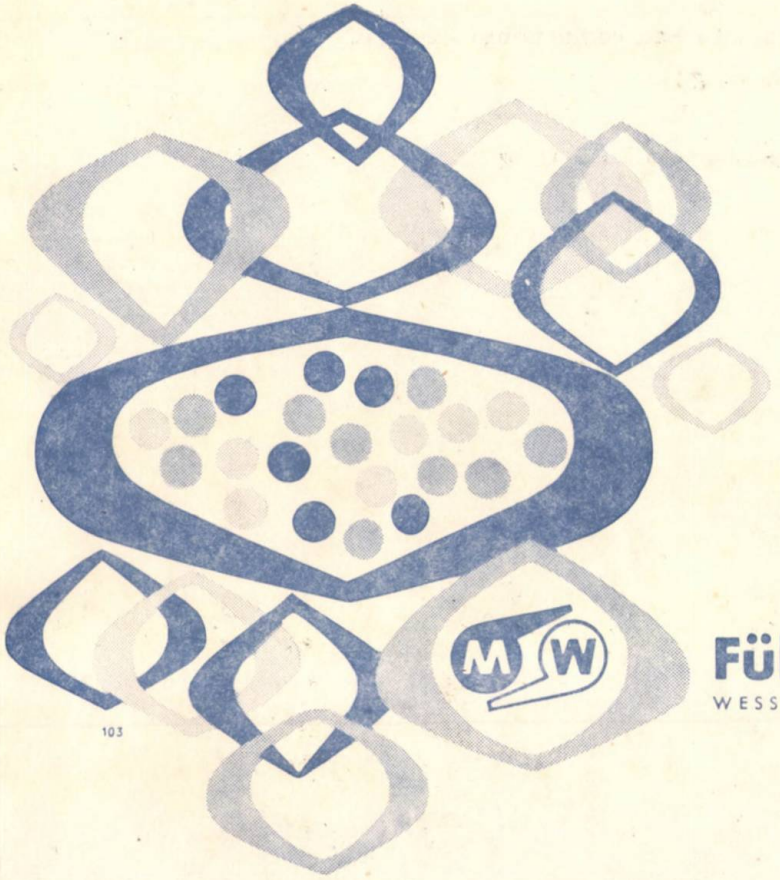
* * *

Industria chimică poloneză în cifre

La începutul anului trecut, industria chimică din R.P. Polonă dispunea de 129 întreprinderi cu aproape 130 000 de salariaţi, din care 5 109 aveau studii tehnice superioare; dintre aceştia, 3 399 sînt chimişti.

Valoarea producţiei industriei chimice în anul 1956 reprezenta 4,07% din valoarea întregii producţii industriale a ţării spre deosebire de anul 1949, cînd valoarea producţiei industriei chimice reprezenta numai 3,15%.

În ceea ce priveşte structura puţului de cost pe anul 1956, pe ansamblul industriei chimice, 56,1% au constituit cheltuielile cu materiile prime şi auxiliare, 22,4% salariile, lar cheltuielile pentru combustibili şi energie au reprezentat 6,5%.



103

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN 3 NEOWIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN · WESTDEUTSCHLAND

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. St. Lupan, redactor responsabil adjunct, ing. Edith Berăl, prof. dr. ing. E. Bratu, — laureat al Premiului de Stat, conf. I. Drimuș, — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. C. Liteanu, acad. prof. dr. ing. C. D. Nenițescu, — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, prof. dr. ing. Cr. Simionescu, — membru corespondent al Academiei R.P.R. și laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, prof. dr. ing. M. Zapan.

Nomogramă generală pentru calculul analizelor gravimetrice

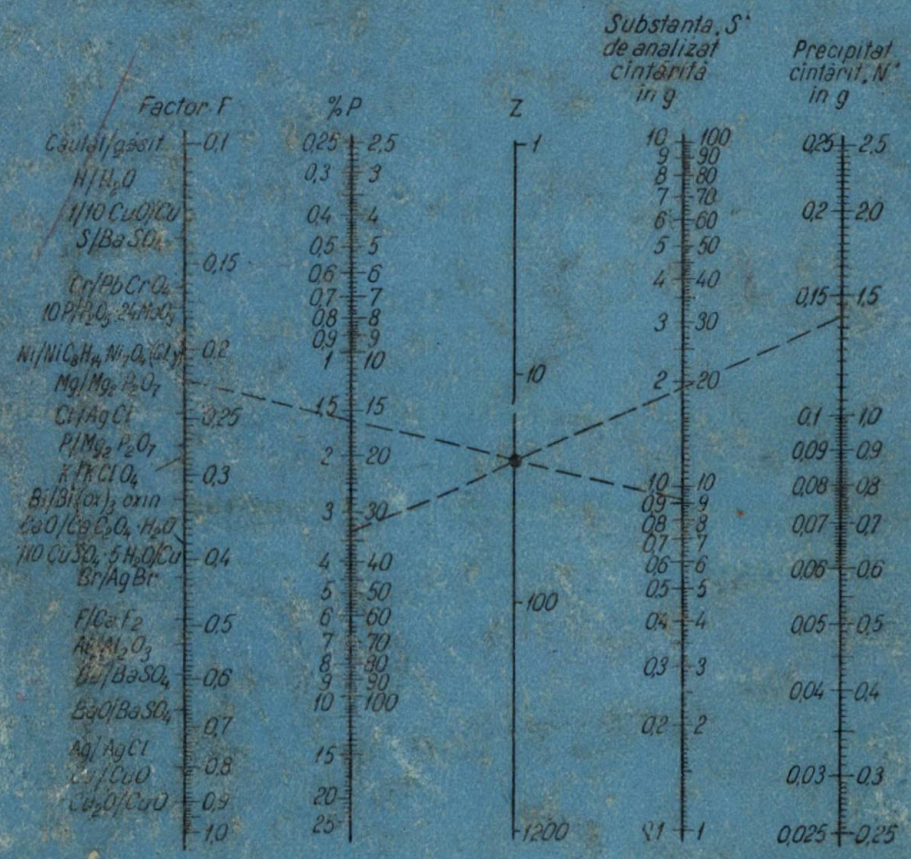
Dr. O. Frehden

Formula de calcul:

$$P\% = 100\frac{N \cdot F}{S}$$

în care:

P este conținutul în substanța sau componenta căutată;
N — precipitat cîntărit, în g;
F — factorul stoechiometric de transformare;
S — substanța de analizat, cîntărită în g.



Exemplu:

Se cîntăresc 0,9200 g substanță care conține magneziu.

Aceasta se determină sub forma de cîntărire de $Mg_2P_2O_7$ cu greutatea 1,4000 g.

Se trasează dreapta care unește punctul 0,9200 pe scala „S" cu punctul $\frac{Mg}{Mg_2P_2O_7} = 0{,}2185$ pe scala F (a factorului de transformare) și se notează pe scala de referință „Z" punctul de intersecție.

Acest punct se unește cu punctul 1,4000 de pe scala „N".

Se citește pe scala „p" în punctul de întretăiere conținutul în magneziu al substanței, în %: $p = 33{,}36\%$.

C. 656 — Întreprinderea Poligrafică nr. 3 București

Lei 5